

Polymerbeschichtungen für Anoden in mikrobiellen Brennstoffzellen

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades

einer Doktorin der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Melanie Grams
aus Wolfsburg /Deutschland

1. Referent:	Prof. Dr. Henning Menzel
2. Referent:	Prof. Dr. Uwe Schröder
eingereicht am:	15.12.2020
mündliche Prüfung (Disputation) am:	30.04.2021
Druckjahr:	2021

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Tagungsbeiträge: Vorträge

M. Grams, H. Menzel: Polydopamine coatings for anodes in electrolysis cells, Mikrobielle Bioelektrotechnologie - Die Plattforminitiative für Deutschland (6. Workshop), Karlsruhe, Oktober 2018.

Tagungsbeiträge: Poster

M. Grams, C. F. W. Moß, T. Gengenbach, U. Schröder, H. Menzel: Polymer coatings on copper and stainless steel to improve the power of microbial fuel cells, Biofilms 8, Aarhus/Dänemark, Mai 2018.

M. Grams, M. Röhe, U. Schröder, H. Menzel: Polymer coatings for electrodes in microbial fuel cells, Mikrobielle Bioelektrotechnologie - Die Plattforminitiative für Deutschland (5. Workshop), Frankfurt a.M., November 2017.

M. Grams, I. Schmidt, M. Röhe, U. Schröder, H. Menzel: Polymerbeschichtungen für Elektroden in mikrobiellen Brennstoffzellen, Mikrobielle Bioelektrotechnologie - Die Plattforminitiative für Deutschland (4. Workshop), Braunschweig, November 2016.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei einigen Personen bedanken, ohne die diese Arbeit in dieser Art vermutlich nie Wirklichkeit geworden wäre:

- Prof. Henning Menzel für die Vergabe des interessanten Themas, die gute Betreuung während der Promotion, die Durchführung und Besprechung der XPS-Messungen in Zusammenarbeit mit Thomas Gengenbach (CSIRO Clayton, Vic, Australia) und für die Erstellung des Erstgutachtens.
- Prof. Uwe Schröder für die Übernahme des Korreferats.
- Fr. Dr. Wibke Dempwolf für die Einweisung über das AFM und den Zuspruch, dass ich tatsächlich über Fingerspitzengefühl verfüge.
- Fr. Stephanie Michel für Unterstützung bei weiteren AFM-Messungen.
- Fr. Simone Schulze für die Durchführung der REM- und EDX-Messungen.
- Fr. Christiane Schmidt für die Durchführung der ICP-OES-Messungen.
- Den Herren Alex Pabloki und Thorsten Himstedt der geteilten Werkstatt PC und TC für die handwerkliche Lösung zahlreicher kleiner und großer Probleme.
- Den Arbeitskreisen von Prof. Menzel (aktuellen und ehemalige Mitglieder) für die tatkräftige Unterstützung in allen Bereichen: von fachlichen Diskussionen bis zu zahlreichen Aktivitäten außerhalb der Arbeit, wie dem Ausflug in den Heidepark.
Dabei insbesondere:
 - Mandy Mokrus und Julia Karpe für das Korrekturlesen meiner Doktorarbeit
 - Maren Lindemann für reichhaltige Unterstützung in Tat und Wort.
 - Sebastian Stelljes für zahlreiche vollkommen richtige aber unnütze Antworten und ein sehr angenehmes Büroklima.
 - Lea Sollka, Matthias Gericke und Anne Seiffert für den besten Gang im Syntheselabor.
- Dem Bioelektrochemie-Team von Prof. Schröder, insbesondere für die Bereitstellung einiger Messkanäle, bevor ich an meinem eigenen Potentiostaten messen konnte.
Dabei insbesondere:
 - Igor Schmidt für die Entwicklung der vereinfachten Messzelle
 - Christopher W. F. Moß für die durchgeführten CLSM-Messungen und die qualitativen Diskussionen auch außerhalb der Projekttreffen
 - Laura R. Beuth für die Durchführung der Ramanmessungen
 - Isaac R. Alvarez für die Hilfe bei der Programmierung des Potentiostaten
- Meinen Mitarbeitern des Projekts ElektroBak
- Und zu guter Letzt möchte ich meinen Eltern danken, die mich nicht nur rund ums Studium sehr unterstützt haben. Ihr habt mich zur Selbstständigkeit und zum logischen Denken erzogen, weswegen ich es bis hierhergeschafft habe (und ihr seid für meine Vorliebe für gutes Essen verantwortlich)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	4
3	Mikrobielle Brennstoffzellen	6
3.1	Biofilme	12
3.1.1	Elektroaktive Bakterien	13
4	Modifizierung von Oberflächen	15
4.1	Anbindung von Phosphonaten und Phosphonsäuren an Oxidschichten	15
4.2	Anbindung schwefelhaltiger Moleküle an Edelmetalle	17
4.3	Anbindung über Catecholamine	19
5	Analytische Methoden	23
5.1	Ellipsometrie	23
5.1.1	Messprinzip	23
5.1.2	Aufbau	24
5.1.3	Grenzen der Ellipsometrie	25
5.2	Kontaktwinkel	26
5.3	Rasterkraftmikroskopie	26
5.4	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma	27
5.5	Röntgenspektroskopische Methoden	28
5.5.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	28
5.5.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	29
5.6	Unterschiede zwischen IR- und Raman-Spektroskopie	29
5.7	Elektrochemie	30
5.7.1	Zyklovoltammetrie	31
6	Phosphonathaltige Polymere	33
6.1	Synthese	35
6.1.2	Poly(DMMEP- <i>co</i> -hexyl-DMAEMA)	37
6.1.3	Poly(hexyl-DMAEMA- <i>co</i> -MEPS)	37
6.1.4	Poly(hexyl-DMAEMA- <i>co</i> -TMA- <i>co</i> -VBP)	38
6.1.5	Poly(GMA-TEMPO- <i>co</i> -VBP)	39
6.2	Schichtdicke und Kontaktwinkel	41
6.3	Elektrochemische Messungen von mit phosphonathaltigen Polymeren beschichtetem Edelstahlelektroden	44
6.3.1	CVs phosphonathaltiger Beschichtungen auf Edelstahl	44
6.3.2	Chronoamperometrische Messungen phosphonathaltiger Beschichtungen auf Edelstahl	49
6.3.3	Zusammenfassung der elektrochemischen Messungen phosphonathaltiger Beschichtungen auf Edelstahl	54

7	Schwefelhaltige Copolymere	56
7.1	Synthese.....	57
7.1.1	Poly(hexyl-DMAEMA- <i>co</i> -MDEMA).....	57
7.1.2	Poly(MDEMA- <i>co</i> -VFc)	59
7.1.3	Thiolhaltige Polymere	61
7.2	Schichtdicken und Kontaktwinkel schwefelhaltiger Polymere	63
7.3	Elektrochemische Messungen von mit schwefelhaltigen Polymeren behandelten Kupferelektroden	71
8	Dopaminbasierte Beschichtungen.....	75
8.1	Oberflächenanalytik dopaminbasierter Beschichtungen	75
8.1.1	Einlagerung von Ferrocen in Dopamin	82
8.2	Elektrochemische Messungen dopaminbasierter Beschichtungen	87
8.2.1	Zyklovoltammogramme dopaminbasierter Beschichtungen auf Kupfer	87
8.2.2	Linear-Sweep Voltammogramme dopaminbasierter Beschichtungen	89
8.2.3	Chronoamperometrische Messungen	93
9	Zusammenfassung und Ausblick	98
10	Experimenteller Teil.....	101
10.1	Materialien.....	101
10.1.1	Edelstahlsubstrate.....	102
10.1.2	Kupfersubstrate	102
10.2	Geräte und Methoden	102
10.2.1	AFM	102
10.2.2	CLSM.....	103
10.2.3	EDX.....	103
10.2.4	Elektrochemische Messungen	103
10.2.5	Ellipsometrische Messungen.....	104
10.2.6	ICP-OES Messungen.....	104
10.2.7	IR-Spektroskopie.....	105
10.2.8	Kontaktwinkel Messungen	105
10.2.9	NMR-Messungen	105
10.2.10	Poliermaschine.....	106
10.2.11	Polydopaminbeschichtungen	106
10.2.12	REM-Messungen	106
10.2.13	Spin-Coating	106
10.2.14	Spray-Coating	106
10.2.15	UV-Vis-Messungen	106
10.2.16	XPS-Messungen	106
10.3	Monomersynthese.....	107

10.3.1	Synthese von Hexyl-DMAEMA	107
10.3.2	Synthese von MDEMA	108
10.3.3	Synthese von TMPM.....	109
10.3.4	Synthese von VBP.....	110
10.4	Synthese der Polymere	110
10.4.1	Synthese Poly(hexyl-DMAEMA- <i>co</i> -VBP) (P(HV)).....	111
10.4.2	Synthese Poly(DMMEP- <i>co</i> -hexyl-DMAEMA) (P(HP))	111
10.4.3	Synthese Poly(MEPS- <i>co</i> -hexyl-DMAEMA) (P(HPS))	112
10.4.4	Synthese Poly(VG-N-T).....	113
10.4.5	Synthese Poly(hexyl-DMAEMA- <i>co</i> -TMP- <i>co</i> -VBP) (P(HVTox))	114
10.4.6	Synthese Poly(MDEMA)	115
10.4.7	Synthese Poly(hexyl-DMAEMA- <i>co</i> -MDEMA)	116
10.4.8	Synthese Poly(MDEMA- <i>co</i> -VFc).....	117
10.4.9	Synthese Poly(butylthioacetat-DMAEMA)	118
10.4.10	Synthese Poly(3,6-Dioxaheptan-1-thioly-DMAEMA)	119
11	Literatur	121
12	Anhang	128
12.1	NMR-Spektren.....	128
12.2	UV-Vis-Spektren	130
12.3	Raman-Spektren	131
12.4	EDX-Messungen	131
12.5	CAs von mit Polydopamin beschichtetem Kupfer	132
12.6	XPS-Messungen	133
12.6.1	Kupfersubstrat	133
12.6.2	P(MV) auf Kupfer	134
12.6.3	Polydopamin auf Kupfer	135
12.6.4	pDopaFc auf Kupfer.....	139

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Strukturformeln von Hexyl-DMAEMA, TEMPO und Ferrocen (von links nach rechts).....	4
Abbildung 2-2: Strukturformeln von VBP, DMMEP, MEPS und MDEMA (von links nach rechts).....	4
Abbildung 3-1: schematische Darstellung des Arbeitsprinzips einer MFC am Beispiel der Acetatverstoffwechselung (adaptiert von [34]).	6
Abbildung 3-2: Anordnung einer typischen H-Zelle: links: Anodenkammer, rechts: Kathodenkammer. ^[43]	7
Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der Biofilmbildung am Beispiel von <i>Escherichia coli</i> . 1.: reversible, initiale Adhäsion planktonischer Bakterien; 2.: irreversible Anlagerung durch Ausbildung extrazellulärer polymerer Substanzen und Pili; 3.: erste Ausbildung einer Biofilmarchitektur; 4.: Ausbildung eines reifen Biofilms aus Mikrokolonien; 5.: Freisetzen einzelner Bakterien aus dem Biofilm, die wieder als planktonische Bakterien vorliegen. ^[67]	13
Abbildung 3-4: Schematische Darstellung der Mechanismen zur Übertragung der Elektronen von elektroaktiven Bakterien auf die Elektrodenoberfläche. Oben: direkter Elektronentransfer über membrangebundene Cytochrome; Mitte: direkter Elektronentransfer über elektrisch leitfähige Pili; unten: indirekter Elektronentransfer durch Redoxmediatoren. ^[81]	14
Abbildung 4-1: Schematische Darstellung des Loop-Train-Tail Modells nach JENKEL und RUMBACH. ^[82]	15
Abbildung 4-2: Mechanismus unter sauren (oben) bzw. basischen (unten) Bedingungen zur Anbindung von Phosphonaten und Phosphonsäuren auf Titan.....	16
Abbildung 4-3: Schematische Darstellung der Struktur von SAMs aus Alkanthiolen auf Gold (links) bzw. Kupfer (rechts).	17
Abbildung 4-4: Strukturformeln von MDEMA und MTEMA.	18
Abbildung 4-5: Strukturformel von Dopamin.	19
Abbildung 4-6: Von HONG et al. vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von Di- und Trimeren via kovalente, oxidative Polymerisation sowie physikalisches self-assembly ^[109]	20
Abbildung 4-7: Vorgeschlagene Struktur eines Zyklotetramers nach ^[111]	20
Abbildung 4-8: Vorgeschlagene Strukturen und vorgeschlagener vereinfachter Mechanismus zur Bildung von Polydopamin.....	21
Abbildung 5-1: Schematische Darstellung einer Polarisationsellipse, die durch die Größen Δ und Ψ charakterisiert wird. ^[120]	24

Abbildung 5-2:	Schematische Darstellung von Reflexion und Beugung einer Welle in einem Dreischichtmodell. ^[121]	24
Abbildung 5-3:	Die Delta-Psi-Kurve am Beispiel von Silicindioxid bei einem Einfallswinkel von 70°, einer Wellenlänge von 6328 Å und einem Brechungsindex von 1,46. ^[121]	25
Abbildung 5-4:	Kontaktwinkel Θ einer schlecht benetzbaren Oberfläche (a) und einer gut benetzbaren Oberfläche (b). ^[122]	26
Abbildung 5-5:	Schematische Darstellung eines Cantilevers mit Laser, Laserstrahl und Detektor. ^[126]	27
Abbildung 5-6:	Schematische Darstellung eines induktiv gekoppelten Hochfrequenzplasmas. ^[127]	28
Abbildung 5-7:	Schematische Darstellung eines Drei-Elektroden-Aufbaus (hier mit kontrolliertem Potential und gemessenen Strom). ^[131]	31
Abbildung 5-8:	Schematische Darstellung eines CVs am Beispiel des Redoxpaars Ferrocen/Ferrocenium-Ion (Fc/Fc ⁺) mit Silber/Silberchlorid als Gegenelektrode. ^[134]	32
Abbildung 6-1:	Strukturformeln der verwendeten Monomere. Von links nach rechts: Hexyl-DMAEMA, VBP, DMMEP und MEPS.	33
Abbildung 6-2:	schematische Darstellung der Redoxreaktionen von TEMPO.	34
Abbildung 6-3:	Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten TEMPO-haltigen Polymere. Links: P(G-X-TV), rechts: P(HT _{ox} V).	35
Abbildung 6-4:	Reaktionsmechanismus der MENSCHUTKIN-Reaktion am Beispiel der durchgeführten Reaktion von DMAEMA mit 1-Bromhexan.	35
Abbildung 6-5:	Reaktionsmechanismus der MICHAELIS-BECKER-Reaktion am Beispiel der Reaktion von Diethylphosphit und 4-Vinylbenzylchlorid.	36
Abbildung 6-6:	Copolymerisationsdiagramm von Poly(hexyl-DMAEMA-co-VBP) berechnet nach KELEN-TÜDÖS ($r_{\text{Hexyl-DMAEMA}} = 0,4$; $r_{\text{VBP}} = 0,36$). Schwarze Linie: berechneter Verlauf der Copolymerisation aus den r-Parametern; gepunktete Linie: Asymptote (ideal statistische Copolymerisation); (■): Zusammensetzungen der synthetisierten Copolymere.	36
Abbildung 6-7:	Copolymerisationsdiagramm von Poly(hexyl-DMAEMA-co-DMMEP) berechnet nach Kelen-Tüdös ($r_{\text{Hexyl-DMAEMA}} = 0,71$; $r_{\text{DMMEP}} = 0,92$). Schwarze Linie: berechneter Verlauf der Copolymerisation aus den r-Parametern; gepunktete Linie: Asymptote (ideal statistische Copolymerisation); (■): Zusammensetzungen der synthetisierten Copolymere.	37
Abbildung 6-8:	Reaktionsmechanismus der Hydrolyse von Phosphonaten mit Trimethylsilylchlorid und Natriumiodid am Beispiel eines Dimethylphosphonats mit anschließender Hydrolyse. ^[148]	38

Abbildung 6-9: Reaktionsmechanismus einer STEGLICH-Veresterung am Beispiel der Reaktion von TEMPO-4-ol mit Methacrylsäurechlorid nach XU et al. ^[150]	39
Abbildung 6-10: Reaktionsschema der Synthese von Poly(hexyl-DMAEMA-co-TMA-co-VBP) (P(HTV)). 1. Stufe: radikalische Copolymerisation aus den Monomeren Hexyl-DMAEMA, TMPM und VBP. 2. Stufe: Oxidation nach KUROSAKI et al. ^[151]	39
Abbildung 6-11: Reaktionsmechanismus der Epoxidöffnung von Poly(GMA-co-VBP) mit TEMPO-4-ol zu P(G-O-TV) bzw. P(G-N-TV) nach VASIFEHASL bzw. WABMANN ^[154,153]	40
Abbildung 6-12: UV-Vis Spektrum von P(G-O-TV) (gestrichelt) und P(G-N-TV) (durchgehend). Die Konzentration beträgt jeweils 5 mg/ml des Polymers in Chloroform.	41
Abbildung 6-13: Schichtdicke (grau) und Kontaktwinkel (blau) von mit P(HV) beschichteter Edelstahlschubstreifen. Der VBP-Gehalt der Beschichtungen beträgt 20, 35, 50, 65 und 80%.	42
Abbildung 6-14: Zyklovoltammogramm von frisch poliertem Edelstahl (schwarz), mehrere Tage gelagerten poliertem Edelstahl (blau) und mit 1 M H ₂ SO ₄ behandeltem Edelstahl (rot) bei pH 6,20 mit 0,1 M Riboflavin.	45
Abbildung 6-15: Zyklovoltammogramm von frisch poliertem Edelstahl (grün) und mit P(HV) (blau), P(HP) (schwarz) und P(HPS) (rot) beschichteten Edelstahl in PBS bei pH 6,20 mit 0,1 M Riboflavin.	46
Abbildung 6-16: Zyklovoltammogramm von mit P(HV) beschichteten Edelstahl (rot) bzw. mit P(HV) beschichtetem Titan (schwarz) in PBS bei pH 6,20 mit 0,1 M Riboflavin.	48
Abbildung 6-17: Zyklovoltammogramm von frisch poliertem Edelstahl (schwarz) und mit P(G-N-TV) (rot) beschichteten Edelstahl in PBS bei pH 6,20 mit 0,1 M Riboflavin.	49
Abbildung 6-18: CA Edelstahl: 16h 120 °C getempert (rot), unbehandelt (schwarz), mit 1M H ₂ SO ₄ (blau) vorbehandelt.	50
Abbildung 6-19: Oben: schematische Darstellung, der von BAUDLER et al. verwendeten Messzelle; unten: schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Messzelle an einem Beispiel mit vier Arbeitselektroden.	51
Abbildung 6-20: Chronoamperogramm von P(HV) (blau), P(HP) (schwarz) und P(HPS) (rot), Anteil an Hexyl-DMAEMA: jeweils 50%.	52
Abbildung 6-21: CLSM-Aufnahme einer mit P(HV) beschichteten Oberfläche nach dem CA von der Seite (oben) und mittels Draufsicht (unten).	53
Abbildung 7-1: Strukturformel von Poly(AEMA-co-MTEMA).	56
Abbildung 7-2: Reaktionsschema zur zweistufigen Synthese von MDEMA.	57

Abbildung 7-3: Reaktionsmechanismus der Disproportionierungsreaktion von Mercaptoethanol und Dimethyldisulfid zu 2-(Methyldisulfanyl)ethan-1-ol.	57
Abbildung 7-4: Reaktionsschema zur zweistufigen Synthese von Poly(hexyl-DMAEMA-co-MDEMA).	58
Abbildung 7-5: ^1H -NMR von Poly(DMAEMA-co-MDEMA) in CDCl_3 mit Zuordnung der Signale.	59
Abbildung 7-6: Copolymerisationsdiagramm von Poly(DMAEMA-co-MDEMA) berechnet nach KELEN-TÜDÖS ($r_{\text{DMAEMA}} = 0,71$; $r_{\text{MDEMA}} = 0,86$). Schwarze Linie: berechneter Verlauf der Copolymerisation aus den r -Parametern; gepunktete Linie: Asymptote (ideal statistische Copolymerisation); (■): Zusammensetzungen der synthetisierten Copolymere.	59
Abbildung 7-7: Reaktionsschema zur Synthese von Poly(MDEMA-co-VFc).	60
Abbildung 7-8: Links: r -Parameterbestimmung nach KELEN-TÜDÖS; rechts: Copolymerisationsdiagramm mit den aus den r -Parametern berechneten Verlauf (schwarze Linie), ideal statistische Linie (gepunktete Linie), Messpunkte (■).	61
Abbildung 7-9: Strukturformeln von P(DTUT) (links) und Poly(thiobutyl-DMAEMA).	61
Abbildung 7-10: Reaktionsschema zur Synthese von P(DTUT).	62
Abbildung 7-11: Reaktionsschema zur Synthese von Poly(thiobutyl-DMAEMA).	62
Abbildung 7-12: XPS-Detailscan der Fe2p- (oben links), der C1s- (oben rechts), der S2p- (unten links) und der O1s-Region (unten rechts) von mit P(MV) unter Stickstoff beschichtetem Kupfer (6,5 nm).	70
Abbildung 7-13: Zyklovoltammogramm von poliertem Kupfer (rot), Kupfer(I)-oxid (schwarz) und mit Kupfer(II)-hydroxid (blau) in PBS bei pH 6,20 mit 0,1 M Riboflavin.	72
Abbildung 8-1: Schichtdicken (links) und Kontaktwinkel (rechts) von mit 1 mg/ml Dopamin beschichteten Kupfer mit (●) und ohne (▲) Vorbehandlung der Kupferplättchen mit 0,1 M H_2SO_4 bei unterschiedlichen Zeiten.	77
Abbildung 8-2: AFM-Höhenprofil von mit Dopamin (1 mg/ml) beschichteten Kupferproben in TRIS-Puffer. Links: 12 nm PDA-Schichtdicke, rechts: 30 nm Dopaminschichtdicke.	79
Abbildung 8-3: AFM-Höhenprofil von poliertem Kupfer.	79
Abbildung 8-4: AFM-Messungen von mit ca. 12 nm Dopamin beschichteten Kupferproben in TRIS-Puffer. Links: 1,0 mg/ml Dopamin in TRIS-Puffer; rechts: 0,2 mg/ml Dopamin in TRIS-Puffer.	81
Abbildung 8-5: Schichtdicken (links) und Kontaktwinkel (rechts) von mit Dopamin (▲) und pDopaFc (●) beschichtetem Kupfer nach verschiedenen Beschichtungszeiten.	82

Abbildung 8-6: Strukturformelvorschlag für pDopaFc.	83
Abbildung 8-7: Redoxreaktion des Benzoquinons am Beispiel von Dopamin. ^[112]	85
Abbildung 8-8: AFM-Messung einer Dopaminbeschichtung (12,3 nm) auf Kupfer aus 80:20 TRIS-Puffer/Ethanol (links) und einer pDopaFc-Beschichtung (12,2 nm) auf Kupfer aus 80:20 TRIS-Puffer/Ethanol (rechts).....	86
Abbildung 8-9: Links: REM-Aufnahme einer mit pDopaFc beschichteten Kupferprobe mit Kennzeichnung einiger Agglomerate durch blaue Kreise; rechts: EDX-Mapping derselben Stelle des Elements Eisen.....	87
Abbildung 8-10: CVs von Polydopaminbeschichtungen aus TRIS-Puffer auf Kupfer. Blau: 40 nm, rot: 15 nm, schwarz: 6 nm, grün: reines Kupfer.....	88
Abbildung 8-11: CVs von pDopaFc-Beschichtungen auf Kupfer. Blau: 53 nm, rot: 23 nm, schwarz: 13 nm, grün: reines Kupfer.	89
Abbildung 8-12: LSV von PDA-Beschichtungen auf Kupfer vergleichbarer Schichtdicke. Blau: 7,3 nm; rot: 9,6 nm, schwarz: 7,4 nm, grün: 6,0 nm.....	89
Abbildung 8-13: Reaktionsschema der verschiedenen in Dopamin möglichen Redoxreaktionen. ^[112]	90
Abbildung 8-14: CV einer mit 32 nm Polydopamin beschichteten Edelstahlelektrode in einer 0,1 M KNO ₃ -Lösung.	91
Abbildung 8-15: LSV von pDopaFc-Beschichtungen auf Kupfer sowie reines Kupfer (grün). Blau: 43 nm, rot: 16 nm, schwarz: 8,5 nm.	93
Abbildung 12-1: ¹ H-NMR von P(HV) (52% Hexyl-DMAEMA im Copolymer) in CDCl ₃	128
Abbildung 12-2: ¹ H-NMR von P(HP) (46% Hexyl-DMAEMA im Copolymer) in MeOD..	128
Abbildung 12-3: ¹ H-NMR von P(HPS) (46% Hexyl-DMAEMA im Copolymer) in D ₂ O. ..	129
Abbildung 12-4: ¹ H-NMR von Poly(allyl-DMAEMA) in MeOD.....	129
Abbildung 12-5: ¹ H-NMR von P(DTUT) in DMSO.	130
Abbildung 12-6: UV-Vis-Spektrum von P(HT _{ox} V) (5 mg/ml) in CHCl ₃	130
Abbildung 12-7: Raman-Spektren von Polydopaminbeschichtungen (18 nm) auf Kupfer vor (rot) und nach (schwarz) dem CV in 0,1 M PBS Puffer.	131
Abbildung 12-8: EDX-Aufnahme der Kohlenstoffverteilung einer pDopaFc beschichteten Kupferprobe.....	131
Abbildung 12-9: XPS-Übersichtsscan des Kupfersubstrats ohne Vorbehandlung.....	133
Abbildung 12-10: XPS-Übersichtsscan von mit P(MV) unter Stickstoff beschichtetem Kupfer.....	134
Abbildung 12-11: XPS-Übersichtsscan von mit Polydopamin beschichtetem Kupfer (13,4 nm) aus TRIS-Puffer.	135

Abbildung 12-12: XPS-Detailscan der C1s- (oben links), der N1s- (oben rechts) und der O1s-Region (unten links) von mit PDA beschichtetem Kupfer (13,4 nm) aus TRIS-Puffer.....	136
Abbildung 12-13: XPS-Übersichtsscan von mit Polydopamin beschichtetem Kupfer (19,8 nm) aus 80% TRIS-Puffer und 20% Ethanol.....	137
Abbildung 12-14: XPS-Detailscan der C1s- (oben links), der N1s- (oben rechts) und der O1s-Region (unten links) von mit PDA beschichtetem Kupfer (19,8 nm) aus 80% TRIS-Puffer und 20% Ethanol.....	138
Abbildung 12-15: XPS-Übersichtsscan von mit pDopaFc beschichtetem Kupfer (13,5 nm).	139
Abbildung 12-16: XPS-Detailscan der Fe2p- (oben links), der C1s- (oben rechts), der N1s- (unten links) und der O1s-Region (unten rechts) von mit pDopaFc beschichtetem Kupfer (13,5 nm).	140

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1:	Vergleich einiger kohlenstoffbasierter Anoden in MFCs bezüglich der verwendeten Bakterien, Leistung, Anodengröße und angelegtem Potential..	9
Tabelle 3-2:	Vergleich einiger kupfer- und edelstahlbasierter Anoden in MFCs bezüglich der verwendeten Bakterien, Leistung, Elektrodengröße und angelegtem Potential.	10
Tabelle 3-3:	Vergleich einiger Anoden aus Kompositmaterialien sowie oberflächenmodifizierter Anoden in MFCs bezüglich der verwendeten Bakterien, Leistung, Elektrodengröße und angelegtem Potential.	11
Tabelle 7-1:	Schichtdicken und Kontaktwinkel von mit 2,2'-Ethyldioxydiethanthiol beschichteten Kupfersubstraten verschiedener Vorbehandlung und mit reinen Lösungsmitteln „beschichtete“ Kupfersubstrate als Vergleichswerte.	63
Tabelle 7-2:	Kontaktwinkel von mit P(MV) beschichteten Kupfer zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Be-schichtung und dem Referenzwert vor der Beschichtung.	67
Tabelle 7-3:	Schichtdicken und Kontaktwinkel von Kupferplättchen nach Beschichtung mit P(MV) (1 mg/ml, 90% MDEMA) und ohne Polymer unter Stickstoffatmosphäre.	67
Tabelle 7-4:	XPS-Signale der C1s-Region von mit P(MV) unter Stickstoff beschichtetem Kupfersubstraten und deren Verschiebung, fwhm-Werte sowie der experimentell erhaltenen (exp.) und theoretisch (theo.) berechneten Anteile. (* markiert das entsprechende Atom)	69
Tabelle 7-5:	Maximale Stromdichten der verschiedenen Zyklen von Kupfer(0), Kupfer(I)-oxid und Kupfer(II)-hydroxid im Chronoamperogramm.	73
Tabelle 8-1:	XPS-Detailscans der C1s-, N1s- und O1s-Regionen einer PDA-Beschichtung (13,4 nm) auf Kupfer aus TRIS-Puffer mit Zuordnung und prozentuellem Anteil.	78
Tabelle 8-2:	Schichtdicke von Polydopaminbeschichtungen auf Kupfer nach 4 h Beschichtungszeit bei verschiedenen Konzentration in TRIS-Puffer. Vorbehandlung der Kupferplättchen mit (H ₂ SO ₄) und ohne (oV) Schwefelsäure.	80
Tabelle 8-3:	XPS-Detailscans der C1s-, N1s- und O1s-Regionen einer PDA _{TRIS} -Beschichtung (13,4 nm), PDA _{80/20} -Beschichtung (19,8 nm) sowie einer pDopaFc-Beschichtung (13,5 nm) auf Kupfer mit Zuordnung und den jeweiligen prozentuellen Anteilen.	85
Tabelle 8-4:	Startpotentiale der Kupferoxidation von mit PDA beschichteten Kupferplättchen in Abhängigkeit der Schichtdicke.	90

Tabelle 8-5:	Banden im Ramanspektrum von Dopaminbeschichtungen auf Kupfer und die Veränderung der Peaks vor und nach dem CV.....	92
Tabelle 8-6:	Durchschnittliche maximale Stromdichten in Abhängigkeit der Zyklenzahl und verwendeten Schichtdicke der Polydopaminbeschichtungen auf Kupfer.	94
Tabelle 8-7:	Coulombeffizienzen (CE) in Abhängigkeit vom Zyklus der Polydopaminbeschichtungen auf Kupfer sowie der reinen Kupferelektrode als Referenz.	95
Tabelle 8-8:	Maximale Stromdichten in Abhängigkeit der Schichtdicke der pDopaFc-Beschichtung auf Kupfer und Zyklenzahl sowie der Coulomb-effizienz (CE) in Abhängigkeit der Zykluszahl. n.a.: nicht angegeben.....	95
Tabelle 8-9:	Maximale Stromdichten und Coulombeffizienzen von reinem Kupfer, mit Polydopamin (17,0 nm) und mit pDopaFc (21,0 nm) beschichtetem Kupfer.....	96
Tabelle 10-1:	Liste der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien mit Reinheitsgrad und Herstellerangabe.	101
Tabelle 10-2:	Zusammensetzung des künstlichen Abwassers, sowie der Spurenelement- und Vitaminlösung.	104
Tabelle 10-3:	Systemparameter des in dieser Arbeit verwendeten ICP-OES.....	105
Tabelle 10-4:	Übersicht über die eingesetzten Monomerverhältnisse, der Verhältnisse im Copolymer, der Ausbeute sowie der Reaktionszeit bei der Synthese von Poly(hexyl-DMAEMA- <i>co</i> -VBP).	111
Tabelle 10-5:	Übersicht über die eingesetzten Monomerverhältnisse, der Verhältnisse im Copolymer, der Ausbeute sowie der Reaktionszeit bei der Synthese von Poly(DMMEP- <i>co</i> -hexyl-DMAEMA).	112
Tabelle 10-6:	Übersicht über die eingesetzten Monomerverhältnisse, der Verhältnisse im Copolymer sowie der bei der Synthese von Poly(DMAEMA- <i>co</i> -MDEMA).	116
Tabelle 10-7:	Übersicht über die eingesetzten Monomerverhältnisse, der Verhältnisse im Copolymer sowie der bei der Synthese von Poly(MDEMA- <i>co</i> -VFc).	117
Tabelle 12-1:	maximale Stromdichte in Abhängigkeit der Schichtdicke des Zyklus und die Coulombeffizienzen (CE) in Abhängigkeit des Zyklus. Lila: maximale Stromdichte im jeweiligen Zyklus; blau: vergleichbare Stromdichten im jeweiligen Zyklus, rot: deutlich niedrigere Stromdichten. Ansatz 1	132
Tabelle 12-2:	maximale Stromdichte in Abhängigkeit der Schichtdicke des Zyklus und die Coulombeffizienzen (CE) in Abhängigkeit des Zyklus. Lila: maximale Stromdichte im jeweiligen Zyklus; blau: vergleichbare Stromdichten im jeweiligen Zyklus, rot: deutlich niedrigere Stromdichten. Ansatz 2	132

Tabelle 12-3: maximale Stromdichte in Abhängigkeit der Schichtdicke des Zyklus und die Coulombeffizienzen (CE) in Abhängigkeit des Zyklus. Lila: maximale Stromdichte im jeweiligen Zyklus; blau: vergleichbare Stromdichten im jeweiligen Zyklus, rot: deutlich niedrigere Stromdichten. Ansatz 3 132

Tabelle 12-4: maximale Stromdichte in Abhängigkeit der Schichtdicke des Zyklus und die Coulombeffizienzen (CE) in Abhängigkeit des Zyklus. Lila: maximale Stromdichte im jeweiligen Zyklus; blau: vergleichbare Stromdichten im jeweiligen Zyklus, rot: deutlich niedrigere Stromdichten. Ansatz 4 132

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

AEMA	2-Aminoethylmethacrylat
AIBN	Azobisisobutyronitril
AMF	Rasterkraftmikroskopie; engl.: atomic force microscopy
BES	bioelektrisches System
c	Konzentration
CA	Chronoamperometrie/Chronoamperogramm
CE	Coulombeffizient
CLSM	Konfokalmikroskopie; engl.: <i>Confocal Laser Scanning Microscopy</i>
CV	Zyklovoltammetrie; engl.: cyclic voltammetry
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DMMEP	Dimethyl-(2-methacryloxyethyl)phosphonat
EABs	elektroaktive Bakterien
E _B	Bindungsenergie
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie; engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy
E _{kin}	kinetische Energie
EPS	extrazelluläre polymere Substanzen
exp.	experimentell erhalten
F	Faradaykonstante
Fc	Ferrocen
FcdA	1,1'-Ferrocendialdehyd
fwhm	engl.: <i>full width at half maximum</i>
G.	Geobacter
GMA	Glycidylmethacrylat
GPC	Gelpermeations-chromatografie
h	Plancksches Wirkungsquantum
Hexyl-DMAEMA	Hexyl-Dimethylaminoethylmethacrylat
ICP-OES	optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IR	Infrarotspektroskopie
LSV	lineare Sweep-Voltammetrie
MDEMA	2-(Methylsulfanylmethyl)ethylmethacrylat
MEC	mikrobiellen Elektrolysezellen; engl.: microbial electrolysis cell
MEPS	(2-(Methacryloyloxyethyl)-phosphonsäure
MFC	mikrobielle Brennstoffzelle; engl.: microbial fuel cell
MTEMA	2-(Methylsulfanylmethyl)-ethylmethacrylat
n	Anzahl Elektronen
NAS	N-Acryloxysuccinimid
NMR	Kernspinresonanz; engl.: Nuclear Magnetic Resonance
oV	ohne Vorbehandlung
P(DTUT)	Poly(3,6-dioxa-8-thio-undecanthiolyl)
P(G-N-TV)	Poly(GMA-N-TEMPO-VBP)
P(G-O-TV)	Poly(GMA-O-TEMPO-VBP)

P(GV)	Poly(GMA- <i>co</i> -VBP)
P(HM)	Poly(hexyl-DMAEMA- <i>co</i> -MDEMA)
P(HP)	Poly(hexyl-DMAEMA- <i>co</i> -DMMEP)
P(HPS)	Poly(hexyl-DMAEMA- <i>co</i> -MEPS)
P(HToxV)	Poly(hexyl-DMAEMA- <i>co</i> -TMA- <i>co</i> -VBP)
P(HV)	Poly(hexyl-DMAEMA- <i>co</i> -VBP)
P(MV)	Poly(MDEMA- <i>co</i> -VFc)
P(TMA)	Poly(TEMPO-Methacrylat)
PBS	phosphatgepufferter Salzlösung; engl.: phosphate buffered saline
PDA	Polydopamin (=PDA _{TRIS})
PDA _{80/20}	Polydopamin aus 80% TRIS-Puffer und 20% Ethanol
pDopa-Fc	mit FcdA modifiziertes Polydopamin
Q	Ladung
Qtheo	theoretisch übertragbare Ladung
R	Rest
R	allgemeine Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskop
SAMs	selbst organisierte Monolayer; engl.: self assembled monolayers
t	Zeitpunkt
T	Temperatur
t ₀	Anfangszeitpunkt
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
theo.	theoretisch berechnet
THF	Tetrahydrofuran
TMPM	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl-4-methacrylat
TRIS	2-Amino-2-(hydroxymethyl)propan-1,3-diol
V	Volumen
VBP	Diethyl(4-vinylbenzyl)phosphonat
VFc	Vinylferrocen
X	Ampitude der Ellipse in x-Richtung
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie; engl.: X-ray photoelectron spectroscopy
Y	Ampitude der Ellipse in y-Richtung
\angle	Winkel einer Ellipse
ΔE	Energiedifferenz
ν	Frequenz
ϕ	Fermi-Energie
ψ	Winkel einer Ellipse
ω	Kreisfrequenz

1 Einleitung

Polymerbeschichtungen von Metallen werden laut Literatur meist genutzt, um Oberflächen antimikrobiell zu modifizieren.^[1,2,3] Dabei werden immer wieder auch Beschichtungen verworfen, die stattdessen das Bakterienwachstum fördern.^[4] Nur wenige Studien befassen sich gezielt mit der Förderung bakteriellen Wachstums.^[5] Dabei wäre die Förderung des bakteriellen Wachstums für mikrobielle Brennstoffzellen (engl.: *microbial fuel cells*, MFCs) eine hervorragende Möglichkeit die initiale Adhäsion und anschließende Aktivität der elektrochemisch aktiven Bakterien zu fördern. MFCs sind ein sehr aktuelles Forschungsgebiet an der Schnittstelle zwischen Mikrobiologie und Elektrochemie. MFCs nutzen elektroaktive Bakterien, die anaerob arbeiten,^[6] sodass beim Metabolismus kein Sauerstoff als terminaler Elektronenakzeptor genutzt werden kann. In der Natur siedeln sich solche Bakterien beispielsweise an Metalloxyhydroxide an, die gut Elektronen aufnehmen können.^[7] Bereits 1911 wurde dieser Elektronentransfer vom Bakterium zu Metall zum ersten Mal zur Energiegewinnung in MFCs genutzt.^[8] Verstärktes wissenschaftliches Interesse ist allerdings erst innerhalb der letzten Dekade aufgekommen, wobei die Leistungen von MFCs bisher immer noch zu gering für eine großtechnische Anwendung sind.^[9] Eine mögliche Anwendung von MFCs ist beispielsweise die Abwasserreinigung, da momentan ein hoher Energiebedarf besteht, der hauptsächlich für die Belüftungsanlagen zur Sauerstoffversorgung aerober Bakterien verwendet wird.^[10] Könnten stattdessen anaerobe Bakterien eingesetzt werden, die während der Abwasserreinigung zusätzlich noch elektrische Energie aus chemischer Energie gewinnen, statt die elektrische Energie in chemische Energie umzusetzen, wäre das ein großer Schritt in Richtung Nachhaltigkeit. Für eine genauere Beschreibung der Funktionsweise von MFCs soll hier auf Kapitel 3 dieser Arbeit verwiesen werden.

Gerade die Anode, die die Schnittstelle zwischen den Bakterien und dem elektrischen Schaltkreis darstellt, ist aufgrund dieser Schlüsselfunktion von besonderem Interesse. In der Literatur wird der Ansatz der Modifikation der Elektrodenoberflächen weniger stark verfolgt als die Variation von Elektrodenmaterialien und der Oberflächentopografie der Elektrode. So haben LOGAN et al. Grafit in diversen dreidimensionalen Formen als Anodenmaterial untersucht.^[11] Grafit wird in der Literatur besonders häufig als Anodenmaterial verwendet, da es chemisch inert, biokompatibel und kostengünstig ist.^[12] Da Grafit allerdings im Vergleich zu Metallen eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit^[13] und nur geringe mechanische Stabilität aufweist, sind Metalle deutlich vielversprechendere Anodenmaterialien. Von besonderem Interesse sind Edelstahl und Kupfer als alternative Anodenmaterialien, da diese gute bis sehr gute elektrische Leitfähigkeiten aufweisen^[13] und noch verhältnismäßig kostengünstig sind. Als Anodenmaterial in MFCs weist reiner Edelstahl im Vergleich zu Grafit allerdings nur einen Bruchteil der Leistung auf,^[14] da u.a. der bakterielle Bewuchs der Edelstahloberfläche nur sehr gering ist. Erst Modifikationen mit Grafit erhöhen den Stromfluss und damit die Leistungsfähigkeit.^[14] Leistungen von mit Polymeren beschichteten Edelstahl bleiben bisher allerdings hinter Grafit zurück,^[15] sodass speziell auf diese Anwendung entworfene Polymere benötigt werden. So konnten Polymerbeschichtungen auf Gold z.B. erstmals die Anlagerung von *Lactobacillus rhamnosus* ermöglichen, die zu den elektroaktiven Bakterien gehören und ohne Polymerbeschichtung keinen Biofilm ausbilden.^[16] Ein weiterer Nachteil von Edelstahl ist, dass Edelstahl unter anaeroben Bedingungen, wie sie in MFCs vorliegen, korrodiert.^[6] Durch Polymerbeschichtungen mit

beispielsweise Polyanilin kann der Korrosionsschutz von Edelstahlanoden verbessert werden, wodurch auch die Leistung von MFCs verbessert werden kann.^[17] Auch Kupfer, welches als antimikrobiell bekannt ist,^[18] konnte von BAUDLER et al. als besonders effektives Anodenmaterial identifiziert werden.^[19] Warum Kupfer auf *Geobacter (G.) sulfurreducens* dominierte Biofilme nicht antimikrobiell wirkt, ist noch nicht abschließend geklärt. Eine mögliche Erklärung ist, dass Kupfer in *G. sulfurreducens* dominierten Biofilmen als schwerlösliches Kupfersulfid gefällt und somit unschädlich gemacht wird.^[20] Eine andere Möglichkeit ist, dass Kupfer bei negativen Potentialen als elementares Kupfer vorliegt und somit keine toxischen Kupferionen vorhanden sind.^[19] Bei höheren Potentialen ab 0,1 V gegen Ag/AgCl beginnt allerdings bereits die Oxidation des Kupfers,^[19] sodass nicht mehr nur elementares Kupfer vorliegt. Somit stellt die Kupferoxidation einen limitierenden Faktor für den Einsatz von Kupferanoden dar, sodass das Einsatzgebiet von MFCs mit Kupferanoden im Vergleich zu Grafitanoden deutlich eingeschränkter ist, da Grafit elektrochemisch inert ist. Der Korrosionsschutz von Kupfer durch Beschichtungen ist in der Literatur für viele Anwendungen beschrieben,^[21,22] findet bisher bei MFCs allerdings noch keine Anwendung. Polymerbeschichtungen könnten Kupfer als Anodenmaterial optimieren. Die Herausforderung bei der Beschichtung von Kupferanoden besteht darin, dass das Kupfer zwar vor Korrosion geschützt werden soll, der Elektronentransfer von den Bakterien an die Anode aber weiterhin gewährleistet sein muss. Dies könnte durch die Anwendung von Polymeren mit redoxaktiven Gruppen realisiert werden. Bisher werden redoxaktive Gruppen in MFCs meist als Mediatoren eingesetzt, die sich frei in der Lösung befinden.^[23,24] Der Nachteil solcher Systeme ist die räumliche Auflösung des Mediators: der Mediator soll die Elektronen zwischen den Bakterien und der Elektrode übertragen, was nicht möglich ist, wenn sich die Mediatoren nicht ortsspezifisch auf der Elektrode befinden. Dies könnte durch eine Beschichtung der Elektrode mit redoxaktiven Polymeren, die als Mediator wirken können, umgangen werden.^[25] Redoxaktive Polymerbeschichtungen finden bisher allerdings hauptsächlich in Sensorsysteme Anwendung.^[26] Eine Anwendung in MFCs findet bisher hauptsächlich über elektrisch leitfähige Polymere wie Polyanilin,^[27] Polypyrrol^[17] und Modifikationen solcher Systeme^[28,29] statt. Die Anwendung von Copolymeren, die eine kovalente Anbindung, redoxaktive Einheiten und eine Förderung der bakteriellen Adhäsion kombinieren, steht noch aus.

Auch andere positive Eigenschaften von Polymerbeschichtungen konnten bereits in MFCs, allerdings mit carbonhaltigen Elektroden, entdeckt werden. So zeigten erste Versuche mit Polydiallyl(dimethyl)-ammoniumchlorid modifizierten Carbonfilzelektroden, dass MFCs mit Elektroden, die mit Polymeren beschichtet sind, sowohl in Bezug auf die Leistung als auch auf die Start-up-Zeit von MFCs sehr vielversprechend sind.^[30] Neben der Redoxaktivität können sich auch andere chemische Eigenschaften positiv auf die Bakterienadhäsion auswirken. So spielen beispielsweise die Ladung, z.B. bei quartären Ammoniumgruppen, und die Hydrophilie funktioneller Gruppen, z.B. Hydroxygruppen im Vergleich zu Methylgruppen, eine große Rolle bei antimikrobiellen Beschichtungen.^[31] Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die gleichen Parameter auch für Polymerbeschichtungen gelten, die das Bakterienwachstum fördern sollen. In Bezug auf die Hydrophilie sind sowohl sehr hydrophile als auch sehr hydrophobe Oberflächen hinderlich für die Adhäsion von Bakterien.^[32] Trotzdem werden eher hydrophile Gruppen wie Amine auf der Oberfläche für das Anwachsen von Bakterien bevorzugt^[33]. Auch die Oberflächenrauheit hat einen starken

Einfluss auf die Adhäsion von Bakterien^[34] und bietet so ebenfalls eine Möglichkeit zur Modifikation von Anoden. Polymerbeschichtungen stellen dabei selbst eine Möglichkeit dar, die Oberflächenrauigkeit zu verändern.^[35]

Gerade Beschichtungen aus Copolymeren, die aus Comonomeren zur Anbindung, redoxaktiven Gruppen und/oder den passenden funktionellen Gruppen zur Einstellung der Hydrophilie bestehen, sind eine schmale Gradwanderung zwischen einer guten Anbindung und einer guten Leitfähigkeit,^[36] was die Identifikation geeigneter Materialien erschwert. Die Anwendung von Beschichtungen in MFCs ist somit ein interessantes und herausforderndes Themengebiet.

Polymerbeschichtungen auf Edelstahl und Kupfer als Anodenmaterialien bieten somit einen vielversprechenden Ansatz, um die Leistungsfähigkeit von MFCs zu verbessern.

2 Aufgabenstellung

Diese Dissertation beschäftigt sich mit der Anwendung von Polymerbeschichtungen auf Edelstahl- und Kupferanoden in mikrobiellen Brennstoffzellen. Die Polymerbeschichtungen sollen hierbei zum einen den initialen Bewuchs der Oberfläche durch die Bakterien beschleunigen und zum anderen den Elektronentransfer vom Bakterium zur Anode verbessern. Zur Steigerung des initialen Bewuchses sollen Copolymersysteme mit quartären Ammoniumgruppen wie Hexyl-Dimethylaminoethylmethacrylat (Hexyl-DMAEMA, s. Abbildung 2-1 links) verwendet werden, welche sich beim Einsatz mit elektroaktiven Bakterien besonders bewährt haben.^[30] Der Elektronentransfer soll durch die Verwendung von redoxaktiven Gruppen wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO) oder Ferrocen verbessert werden (s. Abbildung 2-1 mittig und rechts). TEMPO konnte bereits erfolgreich als organische Kathode in wieder aufladbaren Batterien getestet werden,^[37] während Ferrocenkomponenten häufig in Sensoren, beispielsweise Immunsensoren, eingesetzt werden.^[25]

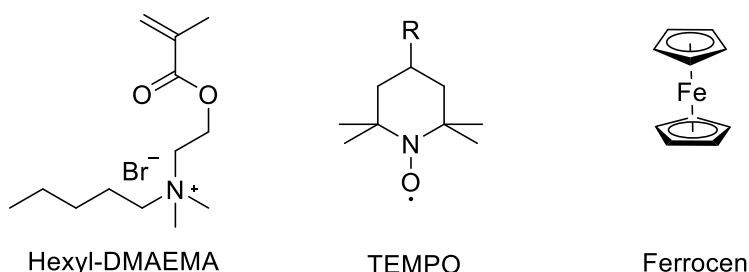


Abbildung 2-1: Strukturformeln von Hexyl-DMAEMA, TEMPO und Ferrocen (von links nach rechts).

Zur Anbindung an die Oxidschicht von Edelstahl wurden die zwei Phosphonate Diethyl(4-vinylbenzyl)phosphonat (VBP) und Dimethyl-(2-methacryloxyethyl)phosphonat (DMMEP) sowie die Phosphonsäure (2-(Methacryloyloxy)ethyl)-phosphonsäure (MEPS) verwendet. Zur Anbindung an Kupfer wurde das Disulfid 2-(Methyldisulfanyl)ethylmethacrylat (MDEMA) und mehrere Thiole getestet. Da Thiole als Radikaltransferagenten bei der radikalischen Polymerisation, fungieren, kann diese funktionelle Gruppe erst anschließend an die Polymerisation generiert werden, da das Hauptaugenmerk dieser Dissertation auf der radikalischen Polymerisation liegt. Die entsprechenden Strukturformeln der phosphorhaltigen Ankermonomere und des Disulfids MDEMA sind in Abbildung 2-2 dargestellt.

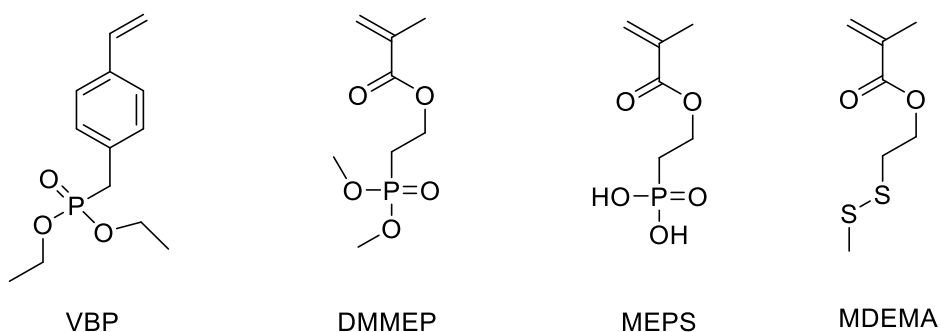


Abbildung 2-2: Strukturformeln von VBP, DMMEP, MEPS und MDEMA (von links nach rechts).

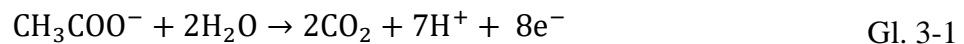
Eine weitere simple Modifikation von Oberflächen ist die Polydopaminbeschichtung, die in dieser Arbeit ebenfalls getestet werden soll, da Polydopamin leicht mit verschiedenen funktionellen Gruppen modifiziert werden kann.^[38] Zur Modifikation soll im Rahmen dieser

Arbeit Ferrocen verwendet werden, um die Leitfähigkeit dopaminbasierter Systeme zu erhöhen.

Zum Arbeitsumfang dieser Dissertation gehören somit zuerst die Synthese und Charakterisierung neuer Copolymersysteme mit verschiedenen funktionellen Gruppen. Die Charakterisierung erfolgt mittels NMR-Spektroskopie, Infrarotspektroskopie und Bestimmung der r-Parameter. Der zweite Schritt umfasst die Beschichtung von Kupfer und Edelstahl sowie die Charakterisierung der Schichten mittels Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen, Voltammetrie und Rasterkraftmikroskopie. Der dritte und letzte Schritt umfasst die Anwendung der beschichteten Systeme in einer Elektrolysezelle.

3 Mikrobielle Brennstoffzellen

Das Prinzip elektroaktive Bakterien (EABs) zur Stromerzeugung in Form mikrobieller Brennstoffzellen zu nutzen, ist bereits 1911 von M. C. POTTER entdeckt worden.^[8] MFCs gehören zusammen mit den mikrobiellen Elektrolysezellen (engl.: microbial electrolysis cell; MEC) zu den bioelektrischen Systemen (BES). Ein schematischer Aufbau einer MFC ist Abbildung 3-1 zu entnehmen (nach Referenz ^[39]). Prinzipiell sind alle BES in eine Anoden- und eine Kathodenkammer unterteilt, die durch eine Protonenaustauschmembran oder auch eine Salzbrücke miteinander verbunden sind. In der Anodenkammer befinden sich die Bakterien mit dem jeweiligen Nährmedium, beispielsweise Acetat. Die Bakterien metabolisieren das Acetat zu Kohlendioxid, Protonen und Elektronen (s. Gl. 3-1), was biokatalytisch bei einem Potential von -0,4 V gegen Ag/AgCl beginnt.^[19] Die Elektronen werden an die Anode übertragen und über den Stromkreislauf zur Kathode transportiert.



Die Protonen werden über die Protonenaustauschmembran in die Kathodenkammer übertragen. Auf der Kathodenseite unterscheiden sich nun MFCs und MECs. Bei der MFC wird Sauerstoff mit den Protonen und Elektronen zu Wasser umgesetzt (s. Gl. 3-2)^[40]:



Bei mikrobiellen Elektrolysezellen entsteht hingegen beispielsweise Wasserstoff (s. Gl. 3-3)^[41], wobei allerdings auch andere Reaktionen wie die Bildung von Methanol möglich sind.^[42]

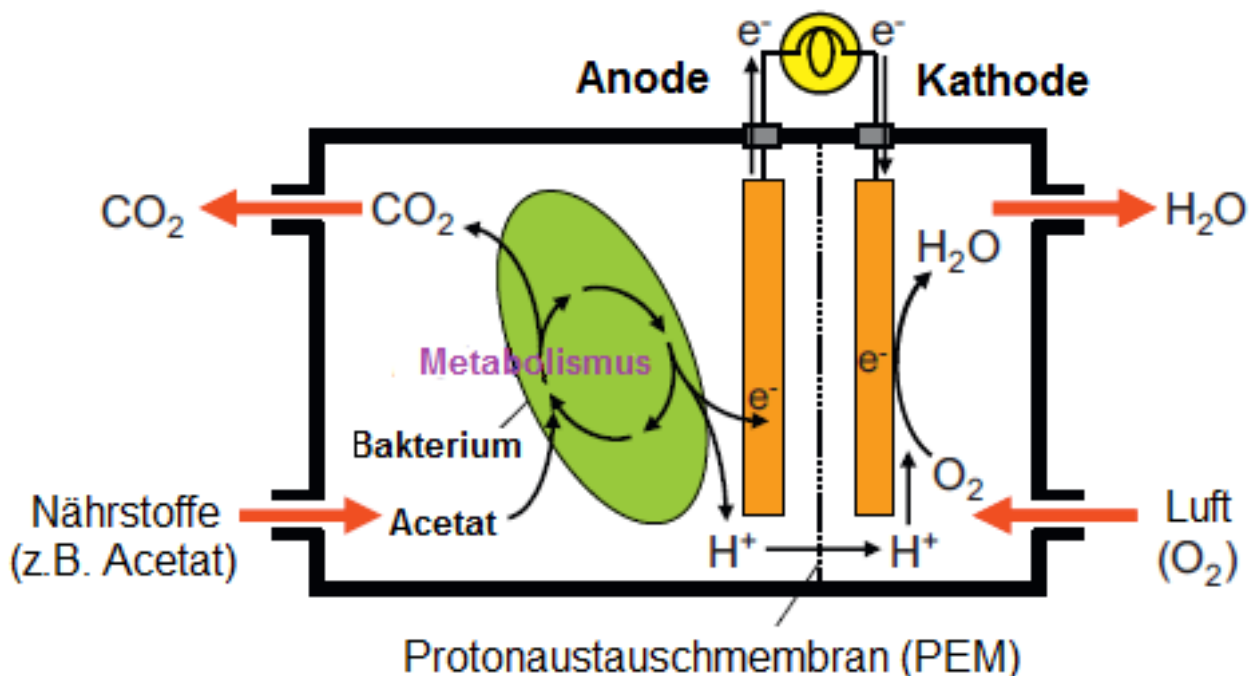


Abbildung 3-1: schematische Darstellung des Arbeitsprinzips einer MFC am Beispiel der Acetatverstoffwechselung (adaptiert von [34]).

Da für die Wasserstoffproduktion im Gegensatz zur Wasserproduktion Energie benötigt statt freigesetzt wird, muss bei der MEC zusätzlich elektrische Energie aufgewandt werden. Bei

der MFC wird hingegen chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt.^[43] Eine Methode zur Quantifizierung liefert die Chronoamperometrie (CA), bei der die Stromstärke bzw. die Stromdichte, welche im Gegensatz zur Stromstärke unabhängig von der Größe der Oberfläche ist, gegen die Zeit aufgetragen wird. Aus einem Chronoamperogramm sind die Start-up-Zeit und maximale Stromdichte ablesbar. Bildet man das Integral der Stromstärke über die Zeit, ist die übertragene Ladung Q berechenbar.

Unter Annahme einer vollständig ablaufenden Oxidation von Acetat zu Kohlenstoffdioxid ist die theoretisch übertragbare Ladung Q_{theo} nach Gl. 3-4 definiert, wobei F die Faraday-Konstante, V das verwendete Volumen, c die Acetatkonzentration und n die Anzahl der übertragenen Elektronen ist.

$$Q_{\text{theo}} = F \cdot V \cdot c \cdot n \quad \text{Gl. 3-4}$$

Für ein Volumen von 80 ml und eine Acetatkonzentration von 0,01 mol/l, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, ergibt sich nach Gl. 3-1 mit einer Anzahl von acht übertragenen Elektronen (s. Gl. 3-1) eine theoretisch übertragbare Ladung von 617,5 C. Zur Berechnung der Coulombeffizienz (CE) wird die im Experiment übertragene Ladung Q durch die theoretisch maximal mögliche Ladung Q_{theo} geteilt (s. Gl. 3-5). Eine vollständige Oxidation ist hierbei unrealistisch, da ein Teil des Substrats auch für andere Prozesse verwendet wird. Für acetatbasierte MFCs sind aber CEs von über 70% erreichbar.^[44]

$$CE = \frac{Q}{Q_{\text{theo}}} \quad \text{Gl. 3-5}$$

Die praktische Umsetzung erfolgt zumeist in sogenannten H-Zellen (s. Abbildung 3-2).^[45] Es gibt allerdings auch Forschergruppen, die sich mit anderen Reaktorkonfigurationen wie beispielsweise Einzelkammer-MFCs befassen.^[46] Da die Leistung einer MFC von sehr vielen Faktoren wie dem Elektrodenabstand, der Ionenstärke der verwendeten Ionen und der Temperatur abhängig ist,^[47] wird in dieser Arbeit ein Dreielektrodenaufbau verwendet (s. Kapitel 5.7). Dieser repräsentiert nur die Anodenseite der MFC, womit die Einflussgrößen möglichst konstant gehalten werden sollen.



Abbildung 3-2: Anordnung einer typischen H-Zelle: links: Anodenkammer, rechts: Kathodenkammer.^[45]

Auch die Struktur und das Material der Anodenoberfläche haben einen erheblichen Einfluss auf die Anzahl der angewachsenen Bakterien und somit auf die Leistung.^[39] An die Anode einer MFC werden im Grundsatz fünf Anforderungen gestellt^[12]:

1. gute Leitfähigkeit
2. chemische Inertheit bzw. Korrosionsstabilität
3. Biokompatibilität
4. mechanische Stabilität
5. günstiger Preis

Da das Wachstum und die Aktivität der Biofilme die entscheidenden Faktoren für die Leistungsfähigkeit einer MFC sind, ist vor allem die Biokompatibilität der Anode ein entscheidender Punkt. Wenn die Oberfläche der Anode nicht nur biokompatibel ist, sondern zusätzlich eine positive Auswirkung auf die Ausbildung des Biofilms hat, ist dies besonders wünschenswert. Grafit ist chemisch inert, biokompatibel sowie kostengünstig und erfüllt somit größtenteils diese Anforderungen, weswegen es das heutzutage meist eingesetzte Anodenmaterial ist.^[12] Die elektrische Leitfähigkeit sowie die mechanische Stabilität von Grafit ist allerdings nur bedingt gegeben. So lässt die mechanische Stabilität bei komplexen dreidimensionalen Strukturen nach und die elektrische Leitfähigkeit ist vor allem im Up-Scale zu gering für eine tatsächliche Anwendung. Mit der Zeit wurden immer mehr Materialien, z.B. in Form von Kompositmaterialien oder als oberflächenmodifizierte Materialien getestet. Reine metallbasierte Anoden sind allerdings immer noch die Ausnahme.^[40] Einen Überblick aktueller Literatur bezüglich MFCs mit kohlenstoffbasierten Anoden ist in Tabelle 3-1 aufgeführt. Schon auf den ersten Blick ist zu sehen, dass in der Leistungsbeurteilung einer MFC verschiedene Einheiten verwendet werden. Auch in der Art der Bakterien und des angelegten Potentials liegen Unterschiede vor, sodass Vergleiche nur schwer möglich sind. Auch in der Tabelle 3-1 nicht aufgeführte Einflussgrößen wie der Zellaufbau erschweren einen Vergleich verschiedener mikrobieller Brennstoffzellen. Unter den Zellaufbau fallen Größen wie der Elektrodenabstand, das Elektrodenoberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, ob eine Elektrolysezelle oder vollständige MFC verwendet wird u.v.m. Ein weiteres Problem der Vergleichbarkeit liefern dreidimensionale Elektroden, wie beispielsweise die Grafit-Bürste von LOGAN et al. Bei diesen Elektrodenarten ist es sinnvoller, die Leistung auf das Volumen zu beziehen, zur Vergleichbarkeit wird aber trotzdem auch die Leistung pro Quadratmeter angegeben.^[11] Die Umrechnung ist in dem Sinne problematisch, da die theoretische berechnete Oberfläche nicht unbedingt mit der für Bakterien erreichbaren Oberfläche übereinstimmen muss.^[48] Des Weiteren wird zusätzlich der Begriff der elektrochemisch aktiven Oberfläche verwendet, da zu oxidierende bzw. reduzierende Stoffe auch an die Elektrode gelangen müssen, was insbesondere bei porösen Elektroden problematisch sein kann. Bei sehr kleinen Poren kann die Zugänglichkeit aufgrund fehlender Diffusion und Konvektion gehindert sein. Materialien mit großen Poren sind daher besser für MFCs geeignet, da sie nicht so leicht verstopfen.^[48]

Tabelle 3-1: Vergleich einiger kohlenstoffbasierter Anoden in MFCs bezüglich der verwendeten Bakterien, Leistung, Anodengröße und angelegtem Potential.

Material	Bakterien	Leistungs- angabe	Anoden- größe	Potential	Referenz
Grafit	sekundärer Biofilm aus primären EABs	1,0 mA/cm ²	1,5 cm ²	0,2 V vs. Ag/AgCl	[19]
Kohlenstoff- tuch	vorangereicherte Bakterien anderer MFC	600 mW/m ² 0,98 W/m ³ 9,7% CE	23 cm ² (beide Seiten)	konstanter Widerstand	[11]
Kohlenstoff- papier	sekundärer Biofilm aus primären EABs	1358 µA/cm ²	7,0 cm ² 0,15 mm dick	0,4 V vs. SHE	[49]
Grafit-Bürste	vorangereicherte Bakterien anderer MFC	2400 mW/m ² 73 W/m ³ 60% CE	0,22 m ² bzw. 18200 m ² /m ³	konstanter Widerstand	[11]

Obwohl Grafit am häufigsten verwendet wird, weist es zwei Nachteile auf: Zum einen ist es nur in kompakten Formen mechanisch stabil und zum anderen weist kristallines Grafit eine geringe Leitfähigkeit von lediglich $0,3 \cdot 10^5$ S/m auf.^[13] Ersteres ist bei der Entwicklung dreidimensionaler Strukturen hinderlich, während letzteres vor allem beim Up-Scale jenseits des Labormaßstabs zum Problem wird. Eine Möglichkeit zur Umgehung der Up-Scale-Problematik bezüglich der Leitfähigkeit ist beispielsweise die Nutzung mehrerer Kontakte des Stromkreises an der Anode.^[50] Ein anderer Ansatz ist die Verwendung metallbasierter Elektroden, die von Natur aus eine bessere Leitfähigkeit besitzen. Von technischer Relevanz sind besonders Edelstahl und Kupfer, die beide eine gute Leitfähigkeit aufweisen (Edelstahl: $1,4 \cdot 10^6$ S/m; Kupfer: $58 \cdot 10^6$ S/m)^[13], wobei Edelstahl allerdings deutlich preiswerter ist. Der Einsatz von Kupfer als Anode ist in der Literatur allerdings sehr umstritten: Während BAUDLER et al. dicke Biofilme und sogar höhere Stromdichten als mit Grafit erzielen konnten (1,15 mA/cm² im Vergleich zu 0,98 mA/cm²)^[19], konnten ZHU und LOGAN fast gar keine Leistung mit MFCs mit Kupferanoden erzielen.^[51] Eine Auswahl von Leistungen edelstahl- und kupferbasierter Anoden ist in Tabelle 3-2 aufgeführt. Zu sehen ist, dass die Mehrzahl kupferbasierter Elektroden mit elektroaktiven Bakterien gute Leistungen liefert. Edelstahlbasierte Anoden bleiben mit ihren Leistungen meist hinter der Leistung von Kupfer zurück, wobei spezielle Bakterien^[52] oder besonders behandelte Edelstähle^[14,53] durchaus gute Leistungen liefern.

Tabelle 3-2: Vergleich einiger kupfer- und edelstahlbasierter Anoden in MFCs bezüglich der verwendeten Bakterien, Leistung, Elektrodengröße und angelegtem Potential.

Material	Bakterien	Leistungs- angabe	Anoden- größe	Potential	Referenz
Kupferplatte	sekundärer Biofilm aus primären EABs	1,15 mA/cm ²	1,5 cm ²	-0,2V vs. Ag/AgCl	[19]
8 ineinander verdrehte Kupferdrähte	Mischkultur anaerober Organismen	2,9 mW/m ² 0,24 mA	20,1 cm ²	< -0,2 V vs. Redox- potential	[54]
Kupfer-Netz	Abwasser anderer MFCs	0,02 mA 2 mW/m ²	7 cm ²	0 V vs. Kathode	[51]
Kupferschwamm	sekundärer Biofilm aus primären EABs	15,5 mA/cm ³ 0,91 mA/cm ²	1 cm ³	-0,2 V vs. Ag/AgCl	[48]
Edelstahlplatte	sekundärer Biofilm aus primären EABs	674 µA/cm ²	1,5 cm ²	konstanter Widerstand	[19]
Edelstahlplatte	Gartenkompost	20,6 A/m ² 35,0 A/m ²	2,5 cm ²	-0,2 V vs. SCE 0,1 V vs. SCE	[52]
Edelstahlnetz	sekundärer Biofilm aus primären EABs	0,002 mA/cm ² 0,075 mA/cm ³	1,6 cm ³	0,2 V vs. Ag/AgCl	[14]
Edelstahlnetz mit Säure behandelt	sekundärer Biofilm aus primären EABs	0,029 mA/cm ² 0,96 mA/cm ³	1,6 cm ³	0,2 V vs. Ag/AgCl	[14]
flammenoxidiert Edelstahlfaserfilz	Abwasser anderer MFCs	45,4 mA/cm ³ 2,7 mA/cm ²	2 cm ² 0,6 cm ³	-0,2 V vs. Ag/AgCl	[53]
Edelstahlschaum	Gartenkompost	82 A/m ²	2 cm ²	-0,2 V vs. SCE	[55]

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Leistung von MFCs ist die Verwendung oberflächenmodifizierter Anoden bzw. Anoden aus Kompositmaterial. Eine Übersicht der in der aktuellen Literatur verwendeten Systeme ist Tabelle 3-3 zu entnehmen. Hierbei ist auffällig, dass entweder kohlenstoffbasierte Systeme als Kompositmaterial leitfähiger gemacht werden sollen (vgl. die oberen beiden Einträge) oder aber ein Grundgerüst aus Edelstahl verwendet wird, welches eine gute Leitfähigkeit aufweist, und mit diversen Kohlenstoffmaterialien zur Steigerung der bakteriellen Adhäsion modifiziert wird.

Tabelle 3-3: Vergleich einiger Anoden aus Kompositmaterialien sowie oberflächenmodifizierter Anoden in MFCs bezüglich der verwendeten Bakterien, Leistung, Elektrodengröße und angelegtem Potential.

Material	Bakterien	Leistungs- angabe	Anoden- größe	Potential	Referenz
Grafit/Epoxy-Komposit mit Metallionen	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	$1,10 \cdot 10^7$ KBE	6 cm ³	n.a.	[56]
Kohlenstoffschaum mit Polyethylenamin	Mischkolonie anaerober Mikroorganismen	vernachlässigbar	n.a.	konstanter Widerstand	[57]
Edelstahlnetz mit Graphenhaltigem Schaum	<i>Shewanella putrefaciens</i>	2935 mW/m ² 657 μ A/cm ²	200 mm ²	0,1 V vs. SCE	[58]
Edelstahl-Faserfilz mit Carboxy-Graphen	Abwasser anderer MFCs	2142 mW/m ² 6,1 A/m ²	3,2 cm ²	konstanter Widerstand	[59]
Edelstahlmaschen-draht mit Geothit	anaerober Mischschlamm	17,1 W/m ³ 29 A/m ³ 34% CE	107 cm ²	konstanter Widerstand	[60]
Edelstahlnetz mit Ruß	Abwasser der Kläranlage aus QingShan	1,85 mA/cm ²	n.a.	0,2 V vs. Ag/AgCl	[61]
Edelstahlnetz gefaltet mit Ruß	sekundärer Biofilm aus primären EABs	10,1 mA/cm ² (projiziert) 0,9 mA/cm ² (entfaltet) 18,7 mA/cm ³	1,6 cm ²	0,2 V vs. Ag/AgCl	[14]

n.a.: nicht angegeben

Aber auch die Modifikation von Anoden mit organischen Substanzen ist möglich. Hierbei werden vor allem leitfähige, stickstoffhaltige Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen, wie Polypyrrol,^[17] Polyanilin,^[27] Neutralrot,^[62] aber auch Poly(3,4-Ethylendioxythiophen)^[63] verwendet. Die Wirksamkeit solcher Systeme ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die vielen positiven Ladungen das Anwachsen von Bakterien mit einer negativ geladenen Membran fördern^[64] und zumeist die Oberflächenrauigkeit erhöht wird, was ebenfalls das Anwachsen von Bakterien fördert.^[17,65] Solche Systeme weisen aber noch weitere diverse Vorteile auf. Zum einen kann eine Beschichtung relativ einfach elektrochemisch induziert werden,^[62] sodass auch dreidimensionale Anoden wie Stahlwolle beschichtet und deren Leistung gesteigert werden können.^[68] Zudem weist beispielsweise Polyanilin eine gute Leitfähigkeit auf und die Leistung von kohlenstoffhaltigen Materialien wie Grafitfilz kann durch eine Beschichtung mit Polyanilin verbessert werden.^[66] Des Weiteren kann neben der Förderung der bakteriellen Adhäsion auf Edelstahl durch eine Polypyrrolschicht gleichzeitig der Edelstahl besser vor Korrosion geschützt werden.^[17] Auch die Katalysatoraktivität von Platinschwarz, welches die Oxidation von Wasserstoff in MFCs katalysiert, kann durch das

Verhindern einer Katalysatorvergiftung erhalten werden.^[27] Tetrafluoriertes Polyanilin kann diese Wirkung noch steigern, sodass auch die Stromdichten in MFCs sich erhöhen.^[67] Trotzdem haben sich solche Modifikationen bisher nicht durchsetzen können. Ein Nachteil ist allerdings, dass das Aufbringen von leitfähigen Polymeren auf bereits leitfähigen Materialien den Widerstand des Systems erhöht, statt, wie normalerweise gewünscht, zu erniedrigen.^[63] Des Weiteren bleiben die Leistungen der Modifikationen von Edelstahl beispielsweise mit Polyanilin oft hinter den Leistungen von Edelstahlanoden mit Kohlenstoffbeschichtungen zurück.^[62] Erfolgreicher sind Kombinationen von Modifikationen. So haben XU et al. mit Stickstoff dotierte Kohlenstoffnanoröhrenschwämme mit Chitosan modifiziert und danach Polyanilin aufgepfropft. Hierbei war die Kombination dieser drei Materialien besser als eine Kombination aus nur zwei dieser Materialien in Bezug auf die Leistung und die Menge des angewachsenen Biofilms.^[65] Die Kombination von Polyanilin mit anorganischen Komponenten wie beispielsweise Titandioxid zeigt ebenfalls hohe Leistungsdichten.^[29] Auch das Einbringen redoxaktiver Gruppen wie Osmiumkomplexen an beispielsweise Polyimidazole kann die die Leistung von Polymerbeschichtungen steigern.^[28]

3.1 Biofilme

Ein Großteil aller Bakterienarten ist bekannt dafür, auf Oberflächen als Biofilm vorzuliegen. Die Kolonialisierung einer Oberfläche durch Bakterien kann im Wesentlichen in fünf Schritte untergliedert werden. Dies wird in Abbildung 3-3 am Beispiel von *Escherichia coli* verdeutlicht, ist allerdings generell auch auf andere Bakterien anwendbar. Zunächst erfolgt die reversible Adhäsion einzelner planktonischer Bakterien an die Oberfläche durch Strömung oder Schwimmbewegung der Bakterien selbst (Schritt 1). Anschließend bilden die Bakterien extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) aus, womit die Adhäsion irreversibel wird. Durch zusätzliche Ausbildung von Nanoröhren, sogenannten Pili, kann die spezifische Adhäsion verstärkt werden (Schritt 2). Danach wird kontinuierlich die Biofilmarchitektur bis zum Erreichen eines ausgewachsenen Biofilms aus den Mikrokolonien aufgebaut (Schritt 3 und 4). Hierbei werden komplexe, sockelförmige Strukturen mit Poren und Wasserkanälen ausgebildet, sodass der Biofilm weiterhin mit Nährstoffen versorgt werden kann. Zum Schluss werden erneut planktonische Bakterien aus dem Biofilm freigesetzt, die dann neue Oberflächen besiedeln können (Schritt 5).^[69]

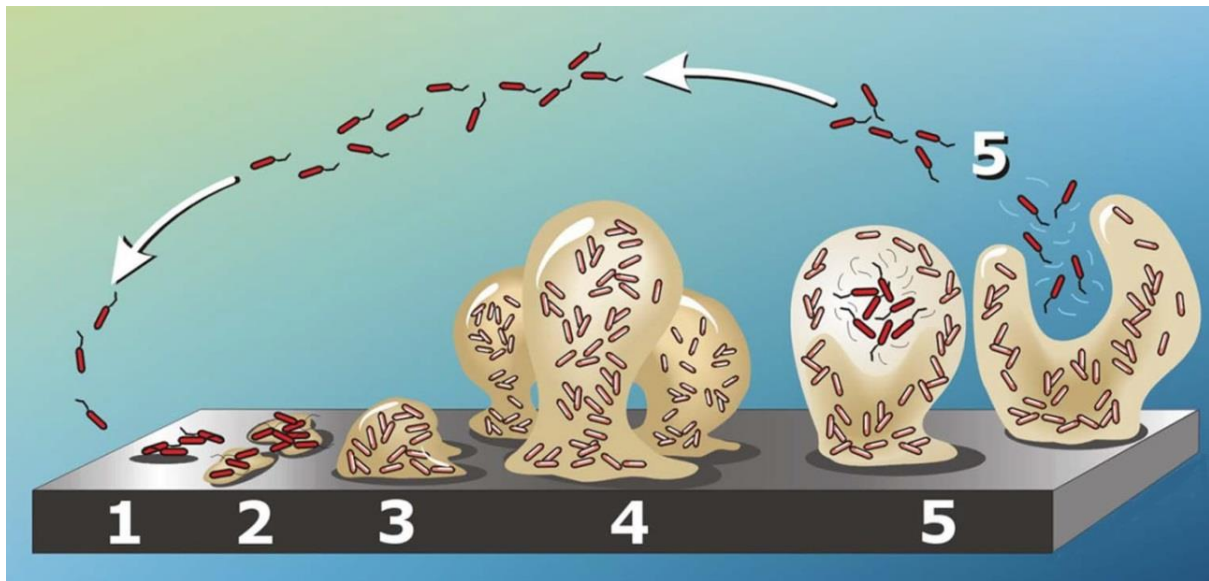


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der Biofilmbildung am Beispiel von *Escherichia coli*. 1.: reversible, initiale Adhäsion planktonischer Bakterien; 2.: irreversible Anlagerung durch Ausbildung extrazellulärer polymerer Substanzen und Pili; 3.: erste Ausbildung einer Biofilmarchitektur; 4.: Ausbildung eines reifen Biofilms aus Mikrokolonien; 5.: Freisetzen einzelner Bakterien aus dem Biofilm, die wieder als planktonische Bakterien vorliegen.^[69]

Die Eignung einer Oberfläche hängt dabei sowohl von der Oberflächentopografie als auch von der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche ab.^[33] So sind Kupfer- und Silberionen, die sich auch auf der elementaren Oberfläche dieser Materialien bilden, beispielsweise für viele Mikroorganismen wie Bakterien, Pilze und Viren toxisch. Allerdings sind Mikroorganismen auch in der Lage, Resistenzen gegen Schwermetalle auszubilden, um sich so der Umgebung anzupassen.^[18] Ein möglicher Mechanismus zur Umgehung von Toxizitäten ist z.B. die Fällung von Schwermetallionen in der EPS als Sulfid, sodass die Bakterien im Biofilm vor möglichen toxischen Effekten geschützt werden.^[70]

3.1.1 Elektroaktive Bakterien

Die Ausbildung von Biofilmen aus elektroaktiven Bakterien (EABs) erfolgt im Prinzip genauso wie bei allen anderen Biofilmen. Allerdings erfordern EAB als Kriterium an die Oberfläche, dass diese in der Lage ist, Elektronen aufzunehmen (Anode) bzw. abzugeben (Kathode). Dies wird in der Natur beispielsweise durch leitfähige Mineralien ermöglicht.^[71] Bei der Anzucht abwasserbasierter Biofilme wird zwischen primären und sekundären Biofilmen unterschieden: Bei ersterem wird das Abwasser direkt als Inokulum verwendet, während bei letzterem etwas vom primären Biofilm als erneutes Inokulum verwendet wird. Primäre Biofilme sind sekundären Biofilmen in Bezug auf Leistung und Anwachszeit unterlegen,^[72] weswegen in dieser Arbeit für die chronoamperometrischen Messungen sekundäre Biofilme verwendet wurden. Diese aus Abwasser angereicherten sekundären Biofilme aus Mischkulturen werden von *Geobacter (G.) sulfurreducens* und artverwandten Bakterien dominiert, wenn wie in dieser Arbeit acetatbasierte Nährmedien verwendet werden.^[73] Sulfatreduzierende Bakterien wie *G. sulfurreducens* sind anaerob arbeitende Bakterien, die unter Sauerstoffeinfluss nur schlecht überleben können.^[6] In dieser Arbeit wurden durch *G. sulfurreducens* dominierte Mischkulturen verwendet, weil diese effektiver bei der Stromproduktion^[24] und leichter in der Handhabung sind, da kein steriles Arbeiten erforderlich ist. Bei *G. sulfurreducens*, die 1994 entdeckt wurden, handelt es sich um obligatorisch anaerobe non-motile, gram-negative Stäbchenbakterien (2-3 µm x 0,5 µm), die

Acetat als Elektronenquelle metabolisieren können.^[74] *G. sulfurreducens* nutzen bei der Metabolisierung von Acetat direkte Elektronentransfermechanismen, um die Elektronen an einen terminalen extrazellulären Elektronenakzeptor abzugeben.^[75] Da *G. sulfurreducens* ein guter Biofilmbildner ist,^[19] werden im Biofilm Lang- und Kurzstrecken Elektronentransfers via elektrisch leitfähige Pili^[76] oder direkt über membrangebundenes Cytochrom C genutzt.^[77] Die Leitfähigkeit dieser Pili wird durch π - π -Wechselwirkungen aromatischer Aminosäuren generiert.^[78] Wird der Biofilm zu dick, kann der Ladungstransfer allerdings auch nicht mehr über die Pili gewährleistet werden, sodass der Ladungstransfer und auch die Nährstoffversorgung bei sehr dicken Biofilmen gehindert ist.^[79] *G. sulfurreducens* umgehen das Problem des Nährstofftransports, indem der Biofilm mit zunehmender Dicke poröser wird.^[80] Diese Massen- und Ladungstransportlimitation ist ein Grund, warum die Stromproduktion in MFCs nicht linear vom Biofilmwachstum abhängig ist.^[80]

Andere Bakterien können auch indirekte Elektronentransfermechanismen via Redoxmediatoren nutzen, wobei die Mediatoren entweder in das Bakterium eindringen können und dort Elektronen aufnehmen oder über membrangebundene Cytochrome reduziert werden. Wirksame Mediatoren, die künstlich zugesetzt (exogen) oder vom Mikroorganismus selbst produziert (endogen) sein können, sollten sowohl elektrochemisch reversibel sein als auch ein geeignetes möglichst positives Potential haben, um den Elektronentransfer von dem Bakterium zur Elektrode zu vereinfachen. Zusätzlich sollte keine Wechselwirkung zwischen dem Mediator und dem Metabolismus des Bakteriums stattfinden.^[81] Eine Zusammenfassung der Elektronentransfermechanismen ist in Abbildung 3-4 dargestellt.

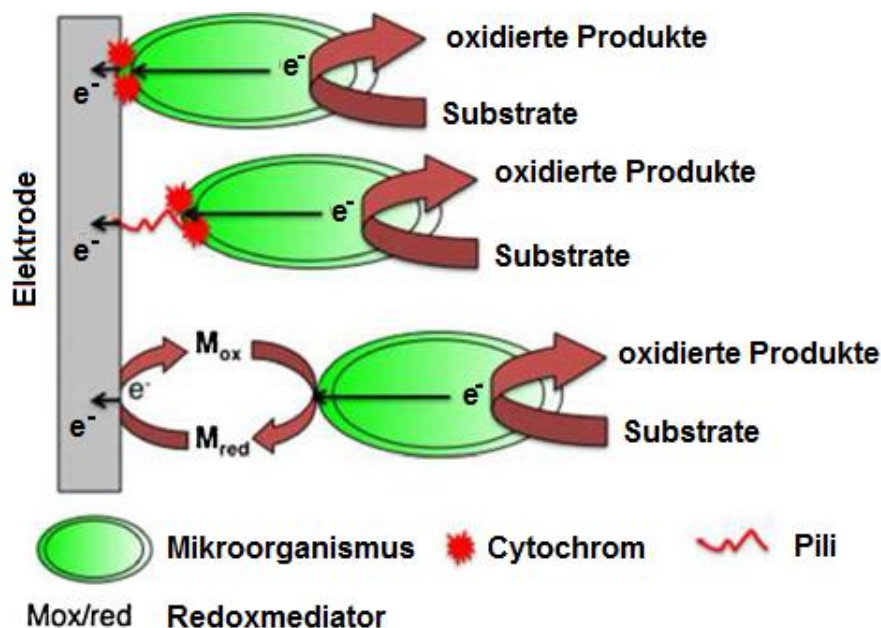


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung der Mechanismen zur Übertragung der Elektronen von elektroaktiven Bakterien auf die Elektrodenoberfläche. Oben: direkter Elektronentransfer über membrangebundene Cytochrome; Mitte: direkter Elektronentransfer über elektrisch leitfähige Pili; unten: indirekter Elektronentransfer durch Redoxmediatoren.^[81]

4 Modifizierung von Oberflächen

Bei der Anlagerung eines Polymers an eine Oberfläche verliert das Polymer sowohl Konformations- als auch Translationsentropie, da das Polymerknäuel von einer Random Coil Konformation in Lösung zu einer eher planaren Anordnung an der Oberfläche übergeht. Damit kommt es zwangsläufig zu einer Änderung der Konformation, dessen Ergebnis sich sehr gut mit dem *Loop-Train-Tail* Modell nach JENKEL und RUMBACH beschreiben lässt (s. Abbildung 4-1).^[82] Als *Loops* werden sich in der Mitte befindliche Polymersegmente bezeichnet, die sich nicht direkt an der Oberfläche befinden, aber benachbarte Segmente besitzen, die an der Oberfläche adsorbiert sind. Als *Trains* werden längere Polymersegmente bezeichnet, die an der Oberfläche adsorbiert vorliegen. Als *Tails* werden endständige Polymersegmente bezeichnet, die nicht an der Oberfläche adsorbiert vorliegen.

Durch die erhöhte Ordnung von Polymeren an einer Oberfläche im Vergleich zur Random Coil Konformation in der Lösung nimmt die Entropie des Systems ab. Von daher ist Anlagerung nur dann energetisch möglich, wenn es zu einer Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Polymer kommt, um den Entropieverlust auszugleichen.^[83] Dies ist über verschiedene Adsorptionsmechanismen möglich, von denen die für diese Arbeit relevanten in den folgenden Unterkapiteln vorgestellt werden. Die Berechnung der Adsorptionsenergie erfolgt dabei pro Polymersegment, da sich durch die *Loops* und *Trains* nie das ganze Polymer an der Oberfläche anlagert. Somit sind nur einige Polymersegmente von dem Entropieverlust betroffen, sodass sich beim Freiwerden der Enthalpie durch die verschiedenen Adsorptionsmechanismen insgesamt eine Triebkraft für die Adsorption ergibt.^[83]

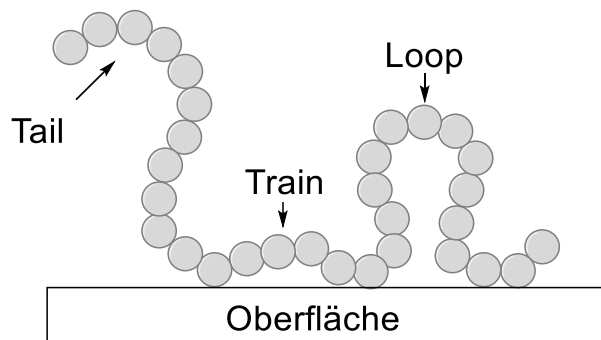


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung des Loop-Train-Tail Modells nach JENKEL und RUMBACH.^[82]

Beim Beschichten mittels Spray-Coating verdampft schon während der Beschichtung ein großer Teil des Lösungsmittels. Beim Spin-Coating wird ein Teil der Lösung durch Rotation weggeschleudert, sodass ein dünner Film entsteht, bei dem das Lösungsmittel ebenfalls leicht verdampft. Zurückgebliebene Lösungsmittelreste können beispielsweise durch einen Temperschritt entfernt werden. Beide Beschichtungsmethoden haben gemein, dass durch das Verdampfen des Lösungsmittels das Polymer zwangsläufig auf der Oberfläche zurückbleibt.

4.1 Anbindung von Phosphonaten und Phosphonsäuren an Oxidschichten

Die Modifizierung von Oberflächen mit Phosphonsäuren ist in der Literatur gut bekannt. So konnte schon eine Vielzahl von technischen Metallen mit Oxidschichten wie z.B. Edelstahl, Aluminium und Kupfer erfolgreich beschichtet werden.^[84] Auch mit den Estern der Phosphonsäuren, den Phosphonaten, ist eine Anbindung an Metalloxidschichten möglich,

allerdings ist der Anbindungsmechanismus von Phosphonaten experimentell nicht so gut gesichert wie die Anbindung von Phosphonsäuren. Ein Vorteil von Phosphonaten zur Anbindung auf metallischen Oxidschichten ist die häufig bessere Löslichkeit der Phosphonate im Vergleich zu den entsprechenden Phosphonsäuren.^[85] GUERRERO et al. schlagen zur Anbindung von Phosphonaten auf Titan einen Mechanismus vor,^[85] der mit der Anbindung von Phosphonsäuren^[86] vergleichbar ist. Der einzige Unterschied wäre nach GUERRERO et al. die Abspaltung von Alkoholen bei Phosphonaten im Vergleich zu Wasser bei Phosphonsäuren.^[85] Der Mechanismus zur Anbindung ist sowohl für basische als auch sauren Bedingungen beispielhaft für eine bidentale Wechselwirkung in Abbildung 4-2 dargestellt (nach GUERRERO et al.^[85] und SCHWARTZ et al.^[86]). Hierbei ist zu sehen, dass nach der Anbindung die Phosphonate analog zu den Phosphonsäuren über die Sauerstoffatome chemisch an das Titan gebunden wären. Prinzipiell kann die Anbindung von Phosphonsäuren und Phosphonaten auf Oxidschichten durch monodentale bis tridentale Anbindungen erfolgen, wobei in einer Beschichtung alle Varianten vorkommen können.^[85,87] Die Anbindung ist allerdings sowohl vom Material als auch anderen Faktoren abhängig. Die Anbindung von Phosphonsäuren auf Edelstahl erfolgt bidental und kann sogar ohne notwendige Hitzeeinwirkung, wie sie beispielsweise zur Chemisorption auf Titan nötig ist, erfolgen.^[88] Durch Einsatz von Hitze zur Anbindung von Phosphonsäuren auf Edelstahl ist es hingegen auch möglich, eine Mischung aus mono- und bidentaler Anbindung zu erhalten.^[89] Um auf jeden Fall eine Anbindung zu generieren, wurde die Anbindung in dieser Arbeit durch Hitzeeinwirkung generiert.

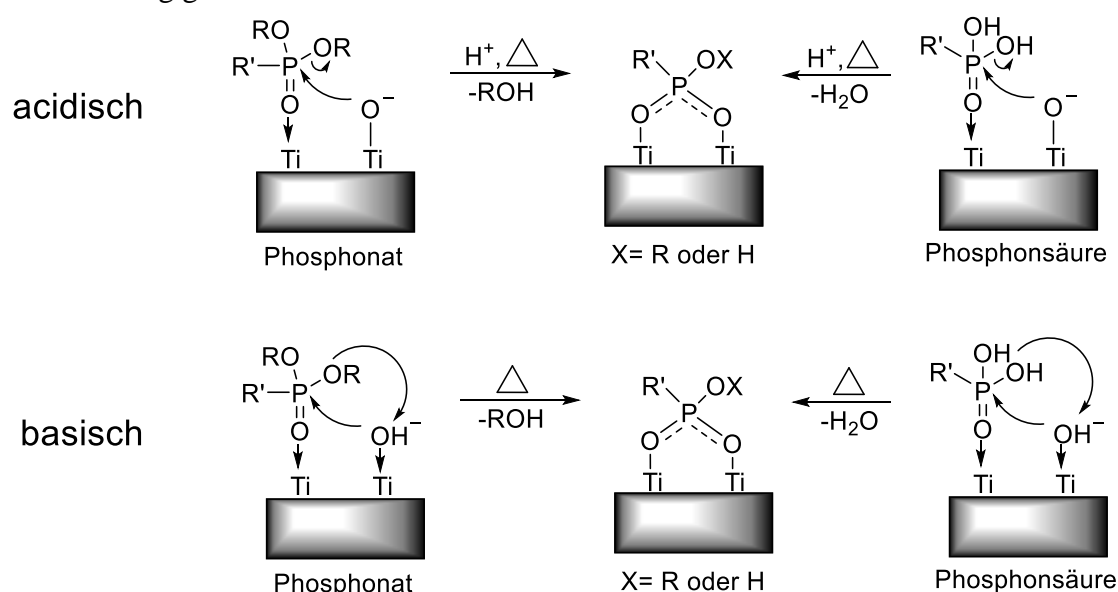


Abbildung 4-2: Mechanismus unter sauren (oben) bzw. basischen (unten) Bedingungen zur Anbindung von Phosphonaten und Phosphonsäuren auf Titan.

Im Vergleich zu anderen Anbindungen an oxidische Oberflächen, wie z.B. mit Silanen oder Carboxylaten, weisen Phosphonate die höchste Hydrolysestabilität auf,^[90] weswegen in dieser Arbeit Phosphonsäuren und deren Ester zur Anbindung auf Edelstahl verwendet wurden.

4.2 Anbindung schwefelhaltiger Moleküle an Edelmetalle

Die Anbindung schwefelhaltiger Moleküle an Edelmetalle wird in der Literatur vor allem für lineare, endfunktionalisierte Thiole durch Ausbildung selbst organisierter Monolayer (eng.: *self-assembled monolayers*, SAMs) untersucht.^[91] Hierbei werden vor allem zwei Methoden verwendet: die Beschichtung aus der Gasphase im Ultrahochvakuum^[92] oder aus der Lösung.^[21] Bei beiden Methoden erfolgt zunächst die Adsorption der Kopfgruppe an die Oberfläche, danach die Ausrichtung der CH₂-Gruppen und erst zum Schluss die Reorientierung der Endgruppe. Die Ausrichtung der CH₂-Gruppen und der daraus resultierenden Ausbildung von van-der-Waals-Wechselwirkungen ist dabei eine wesentliche Triebkraft der Ausbildung der SAMs.^[93]

Das am besten untersuchte Material für SAMs in der Literatur ist Gold, da Gold einige Vorteile aufweist: Es ist auch in speziellen Formen verfügbar, biologisch kompatibel und oxidiert unter Raumtemperatur unter Luftatmosphäre nicht.^[94] Auch auf Silber und Kupfer sind SAMs mit Alkanthiolen möglich, benötigen aufgrund der Ausbildung von Oxidschichten, besonders im Falle von Kupfer, mehr experimentellen Aufwand als auf Gold. In jedem Fall werden dicht gepackte, kristalline Strukturen ausgebildet, die sich nur in der Ausrichtung der Alkylkette unterscheiden (s. Abbildung 4-3).^[95] Bei Silber und Kupfer weisen die SAMs einen Winkel α auf, der näher bei 0°, der Vertikalen, liegt als bei SAMs auf Gold.^[91]

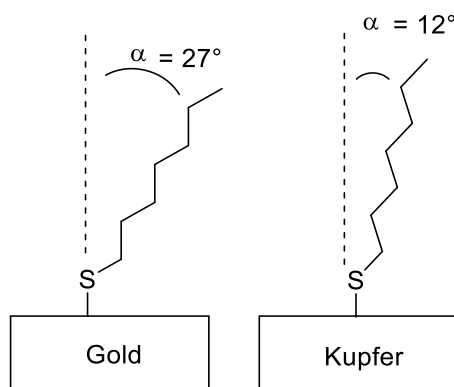
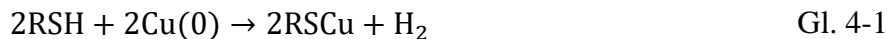


Abbildung 4-3: Schematische Darstellung der Struktur von SAMs aus Alkanthiolen auf Gold (links) bzw. Kupfer (rechts).

Auch andere schwefelhaltige funktionelle Gruppen, wie Thioether und Disulfide wurden untersucht. Dabei konnten LAVRICH et al. für Thiole, Disulfide und Thioether einen Unterschied in ihrem Adsorptionsverhalten auf Gold feststellen: Während Thiole und Disulfide chemisorbieren, liegt bei Thioethern nur eine Physisorption vor,^[92] bei der ein freies Elektronenpaar des Schwefelatoms an die Kupferoberfläche koordiniert.^[96] Die Chemisorption von Disulfiden ist im Vergleich zu Thiolen auf Gold energetisch bevorzugt, da bei Disulfiden nur die S-S-Bindung gebrochen und die Au-S-Bindung gebildet werden muss, während bei Thiolen die S-H-Bindung gebrochen wird und gleichzeitig sowohl Au-S-Bindungen als auch H-Au- und H-H-Bindungen geknüpft werden.^[92]

Auf Kupfer wird die Absorption aus der Lösung zusätzlich durch die Oxidschicht beeinflusst, falls nicht unter Schutzgas gearbeitet wird. So können Thiole beispielsweise direkt an elementares Kupfer binden (s. Gl. 4-1), wobei der Sauerstoff des Kupferoxids vom Thiol verdrängt werden kann (s. Gl. 4-2, R bezeichnet im einfachsten Fall einen Alkylrest).^[97] Bei

der Anwesenheit von Kupferoxid an der Oberfläche liegen die SAMs allerdings nicht in der Form von Sulfiden sondern von Sulfonaten vor. Diese können wiederum leicht durch neue Thiole verdrängt werden, sodass die Kupferoberfläche durch SAMs insgesamt vor Oxidation geschützt wird.^[91] Der Schutz von Kupfer vor Oxidation ist ein wesentliches Anwendungsgebiet von SAMs.^[21]



Mit Diphenyldisulfiden ist eine Anbindung nur auf elementarem Kupfer möglich, wobei zwei Reaktionspfade möglich sind (s. Gl. 4-3 und Gl. 4-4, R bezeichnet im einfachsten Fall einen Alkylrest).^[97] Es findet zunächst die physikalische Adsorption des Disulfids statt, anschließend folgt der Bindungsbruch, der sowohl zwischen zwei Schwefelatomen als auch zwischen Kohlenstoff- und Schwefelatom stattfinden kann.^[98]



Wie aus den Gleichungen Gl. 4-1 bis Gl. 4-4 hervorgeht, entstehen sowohl für Thiole als auch für Disulfide Thiolate auf Kupfer (RSCu), sodass im Endeffekt SAMs aus Disulfiden und Thiolen nicht mehr zu unterscheiden sind, wenn die Reste (R) übereinstimmen.

Die Anbindung schwefelhaltiger Polymere ist in der Literatur deutlich seltener untersucht, wurde aber beispielsweise für Copolymere mit MDEMA^[99] bzw. 2-(Methylsulfanyl)-ethylmethacrylat (MTEMA)^[100] bereits erfolgreich auf Gold durchgeführt. Die Strukturen von MDEMA und MTEMA sind in Abbildung 4-4 dargestellt.

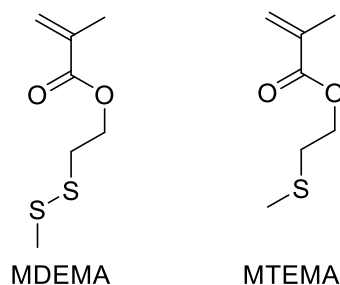


Abbildung 4-4: Strukturformeln von MDEMA und MTEMA.

Auch Polystyrole mit einer endständigen Thiolgruppe konnten bereits erfolgreich auf Gold aufgebracht werden.^[101] Die Anbindung schwefelhaltiger Polymere auf Kupfer ist in der Literatur bisher noch nicht beschrieben worden. Die Verwendung von Polymeren ist von Vorteil, da bereits für ein- und zweizahnige Thiole bzw. Disulfide auf Gold gezeigt werden konnte, dass polydentale Systeme eine höhere Resistenz gegenüber reduktiver Desorption aufweisen.^[102] Bei einer Anbindung über ein n-zahniges System, wie es bei Polymeren vorliegen würde, die aus schwefelhaltigen Comonomeren bestehen, ist somit eine sehr hohe Resistenz gegen Desorption zu erwarten. Eine mögliche Ursache der Desorption ist das Anlegen einer Spannung. Für auf Gold aufgebrachte endfunktionalisierte Alkanthiole konnte abhängig von der Endgruppe eine reduktive Desorption bei Potentialen unterhalb von $-1,0 \text{ V} \pm 0,25 \text{ V}$ gegen Ag/AgCl beobachtet werden.^{[103][104]} Da diese Potentiale weit außerhalb der in dieser Arbeit verwendeten Potentialbereiche liegen, ist diese Art der Desorption hier nicht zu erwarten. Eine thermische Zersetzung von Thiolaten auf Kupfer beginnt für Octanthiol erst über 80°C , verzweigte oder aromatische Systeme sind sogar noch

stabiler gegen hohe Temperaturen.^[105] Da SAMs in dieser Arbeit bei maximal 40 °C verwendet werden, ist eine thermische Zersetzung somit ebenfalls nicht zu erwarten. Aufgrund der Stabilität von SAMs als R-S-Au- bzw. R-S-Cu-Spezies unter den in MFCs vorliegenden Bedingungen wurden Polymere mit Disulfiden, Thioethern oder Thiolen zur Beschichtung von Kupfer in dieser Arbeit untersucht.

4.3 Anbindung über Catecholamine

Die Anwendung von Dopamin (Strukturformel s. Abbildung 4-5), welches zu den Catecholaminen gehört, als Beschichtungsmaterial ist noch sehr jung. Die erste Anwendung erfolgte 2007 von LEE et al.^[106] Während der Beschichtung polymerisiert Dopamin unter leicht basischen Bedingungen in der Anwesenheit eines Oxidationsmittels und führt zu einer hydrophilen Oberfläche.^[106] Die absolute Struktur von Polydopamin ist immer noch umstritten. Auch der Mechanismus für die starke Haftung der Beschichtungen ist noch nicht vollständig aufgeklärt.^[107]

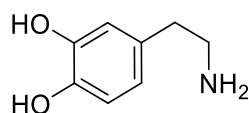


Abbildung 4-5: Strukturformel von Dopamin.

Ein hauptsächlichlicher Streitpunkt ist die Bindung zwischen einzelnen Dopamineinheiten. Einige Literaturstellen geben an, reine π - π -Wechselwirkungen ohne Beteiligung kovalenter Bindungen via NMR-, IR- und Massenspektroskopie nachgewiesen zu haben.^[108] Andere Gruppen geben hingegen an, diverse Trimere bereits massenspektroskopisch nachgewiesen zu haben.^[109] Hierbei wurde sowohl die kovalente Bindung via oxidativer Polymerisation als auch physikalische Selbstorganisation beobachtet.^[109] Abbildung 4-6 gibt den Mechanismus der Trimerbildung nach HONG et al. wieder.^[109] Hierbei erfolgt zunächst, wie in der Mehrzahl der Literatur beschrieben, die Oxidation des Dopamins zum Dopaminquinon. Es folgt die Zyklisierung zum Leukodopaminchrom, welches durch mehrere Umlagerungen zum 5,6-Dihydroxyindol führt. Anschließend erfolgt sowohl physikalisches Selbstorganisation durch diverse intermolekulare Wechselwirkungen als auch die kovalente Bindung. Zu den intermolekularen Wechselwirkungen gehören die bereits erwähnten π - π -Wechselwirkungen, darunter die T-förmigen Wechselwirkungen, die Kation- π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen. Die kovalente Bindung zwischen den Dopamineinheiten ist dabei nicht an eine bestimmte Stelle gebunden und kann auch alle Stufen vom Dopamin bis zum 5,6-Dihydroxyindol umfassen.^[109] Auch das in dem zumeist als Lösungsmittel verwendeten TRIS-Puffer enthaltene TRIS (2-Amino-2-(hydroxymethyl)propan-1,3-diol) wird nach manchen Literaturstellen in das Polydopamin mit eingebaut.^[110]

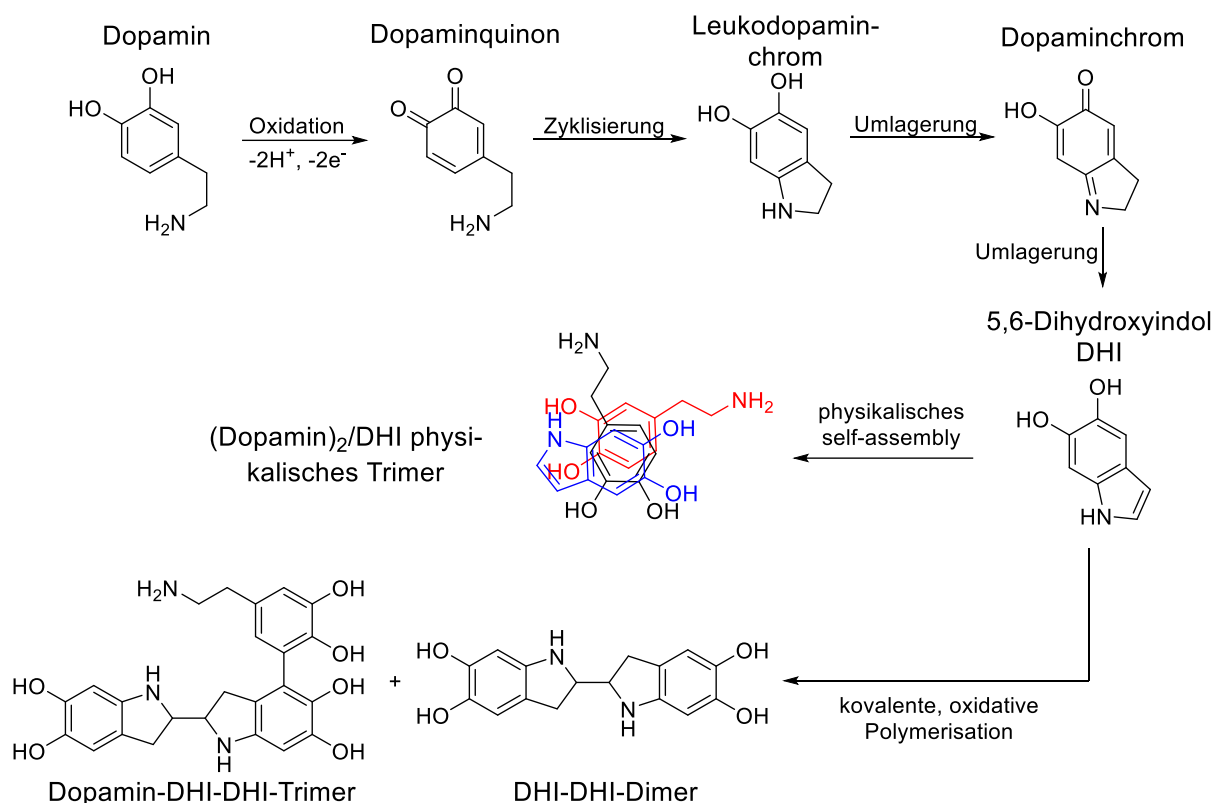


Abbildung 4-6: Von HONG et al. vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von Di- und Trimeren via kovalente, oxidative Polymerisation sowie physikalisches self-assembly^[109].

Nicht nur lineare und verzweigte Strukturen, wie in Abbildung 4-6 dargestellt, auch zyklische Strukturen, wie Zyklotetramere, wurden bereits nachgewiesen (s. Abbildung 4-7).^[111] Auch hier liegt die Catecholgruppe teilweise als Benzophenon vor.

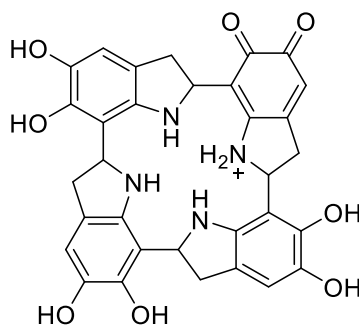


Abbildung 4-7: Vorgeschlagene Struktur eines Zyklotetramers nach^[111].

LIEBSCHER et al. zeigten via Festkörper-NMR, dass polymere Strukturen in Polydopamin vorliegen.^[111] Aufgrund der nach wie vor nicht aufgeklärten Struktur von Polydopamin, wurde in dieser Arbeit in Anlehnung an die Arbeit von LIEBSCHER et al.^[111] sowie LI et al.^[112] der in Abbildung 4-8 dargestellten Mechanismus zugrunde gelegt, da hier die nachgewiesenen polymeren Strukturen vorliegen, welche nicht kovalenten Wechselwirkungen nicht widersprechen. Beim Mechanismus nach LIEBSCHER et al.^[111] sind diverse Oxidationen der Catecholgruppe zum Benzophenon, sowie Zyklisierungsreaktionen und Isomerisationen involviert, wobei sich die endgültige Struktur des Polydopamins aus allen einzelnen Bausteinen zusammensetzt. Die Zyklisierung konnte als elementarer Schritt der Polydopaminbildung identifiziert werden. Wird die Zyklisierung, z.B. durch sehr geringen pH-Wert oder bestimmte Ionen (z.B. Chlorat), unterdrückt, ist keine Polymerisation

detektierbar.^[112] Die Polydopamin-Bausteine liegen, wie in Abbildung 4-8 dargestellt, hauptsächlich linear vor, allerdings gibt es auch, wie in der Monomereinheit m dargestellt, Verzweigungen. Das Vorliegen polymerer Strukturen schließt nicht kovalente Wechselwirkungen nicht aus. Wie in Abbildung 4-6 für ein (Dopamin)₂/DHI physikalisches Trimer dargestellt, können solche Wechselwirkungen auch in makromolekularen Strukturen vorkommen.

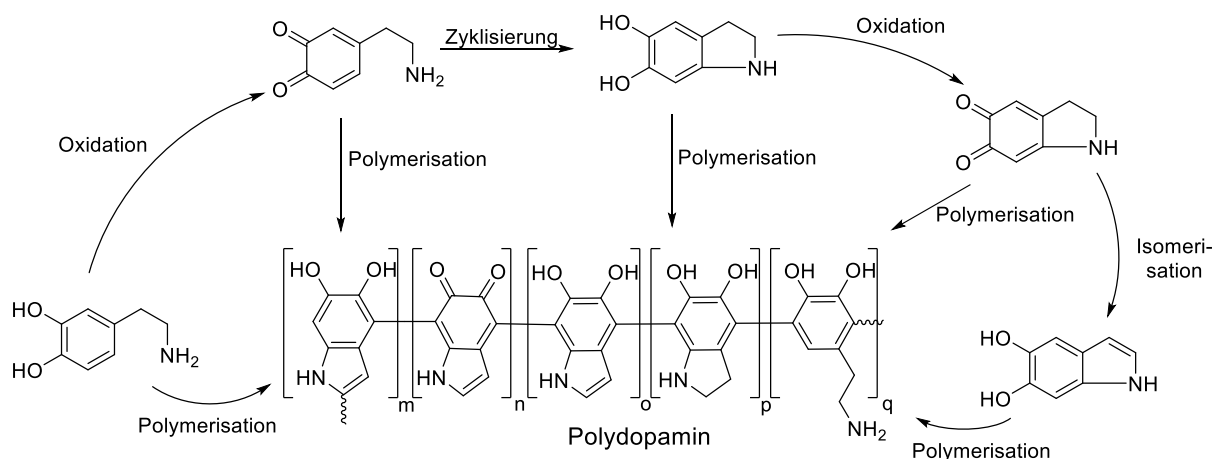


Abbildung 4-8: Vorgeschlagene Strukturen und vorgeschlagener vereinfachter Mechanismus zur Bildung von Polydopamin.

Abgesehen von dem möglichen Einbau des TRIS-Puffers haben das verwendete Puffersystem^[111] sowie das verwendete Substrat^[106] keinen Einfluss auf die Struktur des Polydopamins. Andere Größen haben hingegen einen Einfluss auf die finale Struktur: So werden unter erhöhter Temperatur vermehrt Indolgruppen gebildet,^[111] ein zunehmender pH-Wert resultiert in einer zunehmenden Zykalisierungsrate^[113] und auch geringe Dopaminkonzentration führen durch eine vergleichsweise geringe Reaktionsgeschwindigkeit zu einer höheren Zykalisierungsrate.^[110] Auch die Polymerisationsmethode selbst (SAM oder Elektrodeposition) hat einen direkten Einfluss auf die Struktur.^[114]

Mit Dopamin ist die Beschichtung vieler Metalle, Legierungen, Metalloxide und Polymere wie Polytetrafluorethylen möglich.^[106] Diese Beschichtungen sind sehr stabil. So konnten beispielsweise über 30 d in PBS keine Auflösung und kein Quellen der Schichten beobachtet werden, was auf quervernetzte Schichten hindeutet.^[115] Die Schichtdicke ist von der Beschichtungszeit abhängig und weist für die Polymerisation in TRIS-Puffer mit Sauerstoff als Oxidant, was die häufigste verwendete Methode zur Dopaminbeschichtung ist, ein asymptotisches Wachstum auf, wobei mit zunehmender Schichtdicke eine intensivere Braunfärbung des Materials zu beobachten ist.^[106] Gleichzeitig mit der Schichtdicke nimmt bei Dopaminbeschichtungen in TRIS-Puffer mit Sauerstoff als Oxidant auch die Rauigkeit zu.^[116] Dies ist durch die bei zunehmender Beschichtungszeit zunehmende Anzahl an Dopaminaggregaten, die sich bei der Polymerisation durch das Zusammenlagern von Dopaminmolekülen in der Lösung bilden, zurückzuführen.^[117] Eine andere Möglichkeit zur Beschichtung mit Dopamin stellt die Elektropolymerisation dar. Hierbei werden die verschiedenen Reaktionen mit Hilfe der Zyklovoltammetrie induziert (für die tieferführende Theorie der elektrochemischen Methoden sei hier auf Kapitel 5.7.1 verwiesen). Bei der

Elektropolymerisation nimmt die Schichtdicke analog zu der Zeit bei der stromlosen Oxidation mit der Anzahl der Zyklen zu.^[114]

Für die Schichtbildung ist eine gewisse Mindestkonzentration von Dopamin (0,2 mg/ml)^[118] sowie ein minimaler pH-Wert nötig (pH-Wert = 6).^[116] Mit zunehmender Dopaminkonzentration^[118] sowie zunehmendem pH-Wert^[116] nimmt die Schichtdicke zu. In TRIS-Puffer mit Sauerstoff als Oxidant sind Polydopaminschichten auf ca. 50 nm begrenzt. Diese Begrenzung gilt allerdings nicht, wenn andere Puffer oder andere Oxidanten verwendet werden. So ist beispielsweise mit Kupfersulfat als Oxidant ein lineares Wachstum der Polydopaminschicht bis über 250 nm möglich.^[118] Die Rauigkeiten der Polydopaminschichten, die mit Kupfersulfat als Oxidant hergestellt wurden, sind deutlich geringer als mit Sauerstoff als Oxidant hergestellte Proben.^[118] Die Bestimmung der Schichtdicke kann trotz starker Adsorption des Polydopamins über Ellipsometrie erfolgen, was BERNSMANN et al. durch Rasterkraftmikroskopie (engl.: *atomic force microscopy*: AFM) an Schnittkanten belegten.^[118]

Die Schichtbildung kann durch Modifikation des Dopamins auch komplett unterbunden werden. So kommt es zu keiner Beschichtung, wenn das Amin oder die zweite Hydroxygruppe fehlen^[38] oder auch durch Modifikation der 6-Position des Benzolrings mit bestimmten Gruppen (beispielsweise der Nitrogruppe).^[119] Beide Modifikationen haben gemein, dass der in Abbildung 4-8 vorgeschlagene Mechanismus an verschiedenen Stellen unterbunden wird: Ohne die Amingruppe, die zweite Hydroxygruppe oder mit einer Modifikation der 6-Position kann keine Zyklisierung stattfinden. Auch eine Oxidation einer Phenolgruppe ist im Vergleich zur Oxidation der Catecholgruppe zum Benzochinon deutlich erschwert.

Durch den hydrophilen Charakter der PDA-Beschichtung, deren Schichtdicke beispielsweise durch die Reaktionszeit sehr gut eingestellt werden kann^[106] und den vielfältigen Modifikationsmöglichkeiten schon während der Polymerisation^[38] stellen Polydopaminbeschichtungen eine interessante Anwendung als Beschichtung für Elektroden in MFCs dar.

5 Analytische Methoden

5.1 Ellipsometrie

Bei der Ellipsometrie handelt es sich um eine optische Methode, mit der die Polymerschichtdicken in dieser Arbeit bestimmt wurden. In diesem Kapitel soll eine kurze Einführung in die Thematik gegeben werden. Für detaillierte mathematische und physikalische Erörterungen soll hier auf die einschlägige Literatur verwiesen werden, die die Grundlage dieses Kapitels bildet.^[120,121]

5.1.1 Messprinzip

Für die Ellipsometrie ist der Wellencharakter des Lichts entscheidend, wobei es sich um eine elektromagnetische Welle handelt. Dies bedeutet, dass das Licht aus zwei zueinander und zur Ausbreitungsrichtung senkrecht verlaufenden Wellen, nämlich dem elektrischen und magnetischen Teil, besteht. Natürliches Licht liegt unpolarisiert vor, d.h. dass die Wellen untereinander ungerichtet vorliegen. Überlagert man zwei Wellen monochromatischen Lichts (Licht einer Wellenlänge) so entsteht abhängig von der Phasenverschiebung unterschiedlich polarisiertes Licht. Bei einer Phasenverschiebung von 0° entsteht linear polarisiertes Licht, bei 90° zirkular polarisiertes Licht, und bei jedem anderen Winkel elliptisch polarisiertes Licht.

Zur Charakterisierung von Ellipsen werden die zwei Winkel Ψ und Δ verwendet (s. Abbildung 5-1). Der Winkel Ψ hängt von den jeweiligen maximalen Amplituden in x- und y-Richtung ab (s. Gl. 5-1) und kann Werte zwischen 0 und 90° annehmen.

$$\tan(\Psi) = X/Y \quad \text{Gl. 5-1}$$

Der Winkel Δ bildet die Phasendifferenz zwischen dem Zeitpunkt t , an dem die x-Komponente ihren Maximalwert erreicht, und dem Zeitpunkt t_0 , an dem die y-Komponente ihren Maximalwert erreicht (s. Gl. 5-2). Δ kann Werte zwischen 0 und 360° annehmen.

$$(t - t_0) \cdot \omega = \Delta \quad \text{Gl. 5-2}$$

Die physikalische Bedeutung des Winkels Ψ ist das Verhältnis der Reflektanz des parallelen und senkrechten Anteils des Lichts. Der Winkel Δ beschreibt physikalisch die Änderung der Phasendifferenzen des ein- und ausfallenden Lichts.

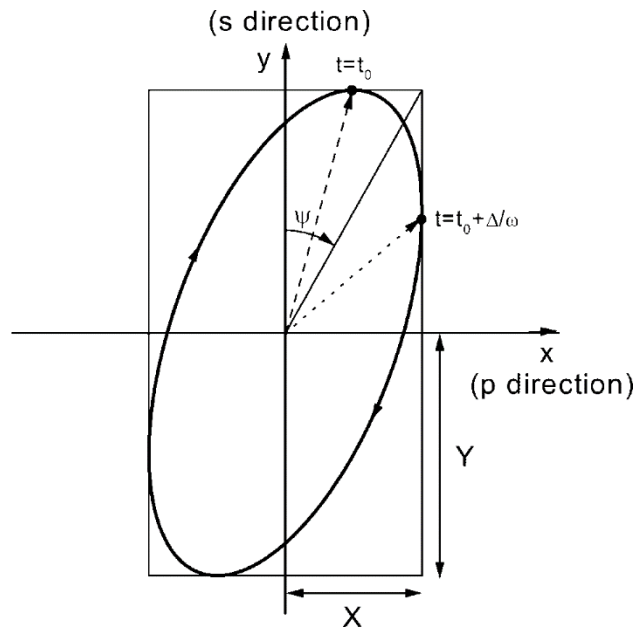


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung einer Polarisationsellipse, die durch die Größen Δ und Ψ charakterisiert wird.^[120]

Die Ellipsometrie begründet sich auf der Wechselwirkung von Licht mit Materie, wobei jeweils ein Teil des Lichts an der Oberfläche reflektiert und ein Teil unter Beugung nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz transmittiert wird (s. Abbildung 5-2). In dieser Arbeit wird ein Dreischichtenmodell verwendet, d.h. Transmission und Beugung finden zusätzlich an einer weiteren Schicht statt.

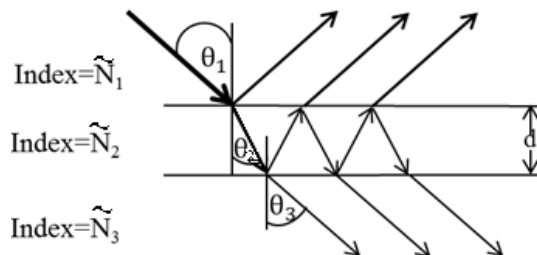


Abbildung 5-2: Schematische Darstellung von Reflexion und Beugung einer Welle in einem Dreischichtenmodell.^[121]

Handelt es sich bei dem verwendeten Licht um linear polarisiertes Licht, so kommt es zwischen den parallel und senkrecht zur Eintrittsebene verlaufenden Komponenten zur Phasenverschiebung, wobei elliptisch polarisiertes Licht entsteht.

5.1.2 Aufbau

Im Folgenden soll der Aufbau und die Funktionsweise der in dieser Arbeit verwendeten Nullellipsometrie beschrieben werden. Die Bestandteile eines Ellipsometers sind eine monochromatische Lichtquelle, ein Polarisator, eine Verzögerungsplatte (auch: $\lambda/4$ -Platte oder Kompensator), ein Analysator und ein Detektor. Der Polarisator wird verwendet, um das monochromatische Licht linear zu polarisieren. Bei der Verzögerungsplatte handelt es sich um ein anisotropes optisches Element (z. B. ein doppelbrechender Kristall), der dafür sorgt, dass die beiden Komponenten des Lichts mit geringfügig unterschiedlichen Brechungsindizes getrennt werden. Hierbei legt die eine Lichtkomponente einen längeren Weg zurück, sodass bei der Überlagerung beider Lichtstrahlen eine definierte Phasenverschiebung und damit elliptisch polarisiertes Licht entsteht. Nach der Verzögerungsplatte trifft das nun elliptisch

polarisierte Licht auf die im Idealfall nicht depolarisierende Oberfläche mit planaren Grenzflächen. Bei einer bestimmten Einstellung des Polarisators tritt nun eine Phasenänderung umgekehrt zum oben beschriebenen Fall ein, d.h. elliptisch polarisiertes Licht wird zu linear polarisiertem Licht. Anschließend trifft das linear polarisierte Licht auf den Analysator, dessen Winklereinstellung so erfolgt, dass es zur Intensitätsauslöschung kommt. Experimentell werden die Messgrößen Δ und Ψ erhalten, aus denen mit dem geeigneten Modell der Brechungsindex n und die Schichtdicke t ermittelt werden kann. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die Abhängigkeit von n und t eine Kreisfunktion bildet, sodass abhängig von der Wellenlänge für ein Wertepaar Δ und Ψ mehrere n - und t -Wertepaare zugeordnet werden können. Es ist daher von elementarer Wichtigkeit die Schichtdicke sowie den Brechungsindex in einem bestimmten Rahmen einordnen zu können.

5.1.3 Grenzen der Ellipsometrie

Zunächst muss gesagt werden, dass unter Annahme eines korrekten Aufbaus der optischen Elemente die Messung an sich bei der Ellipsometrie sehr genau ist, die Analyse der Daten hingegen kritisch zu betrachten ist. Das erste Problem ist, dass Modelle eine ideale, nicht depolarisierende Oberfläche mit planaren Grenzschichten voraussetzen. In der Realität sind die Grenzflächen nicht planar und Intensitätsverluste durch Reflexion und Adsorption führen zu komplexen Reflexionskoeffizienten. Auch Oberflächenrauheiten durch uneinheitliche Schichtdicken führen zum Intensitätsverlust. Des Weiteren kann sich der Brechungsindex des reinen Materials von dem Brechungsindex einer dünnen Schicht desselben Materials unterscheiden. So nimmt beispielsweise der Brechungsindex von Silizium als dünne Schicht im Vergleich zum Bulkmaterial zu.^[120]

Das zweite Problem sind die Rechenmodelle selbst: verschiedene Ψ/Δ -Kombinationen können zu derselben Schichtdicke führen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Schichtdicke eine Kreisfunktion ist, die ab ca. 260 nm wieder dieselbe Ψ/Δ -Kombination aufweist, wie bei 0 nm und bei allen weiteren entsprechenden Vielfachen. Dieser Zusammenhang ist Abbildung 5-3 zu entnehmen. Der genaue Wert der Periodizität ist von der Wellenlänge und dem Einfallswinkel abhängig. Deswegen ist es wichtig, dass der ungefähre Schichtdickenbereich vor der Auswertung bekannt ist.^[121]

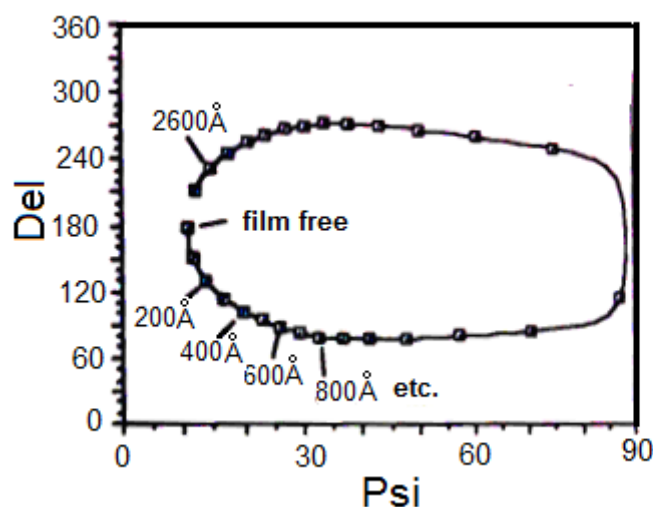


Abbildung 5-3: Die Delta-Psi-Kurve am Beispiel von Silicondioxid bei einem Einfallswinkel von 70° , einer Wellenlänge von 6328 \AA und einem Brechungsindex von $1,46$.^[121]

5.2 Kontaktwinkel

Bei der Kontaktwinkelmessung handelt es sich um eine Methode, mit der man die Benetzbarkeit von Oberflächen sowie deren Oberflächenenergie bestimmen kann. Der Kontaktwinkel Θ wird an der Grenzfläche der drei Phasen fest, flüssig und gasförmig gemessen. Der Kontaktwinkel ist zwischen der Oberfläche und einer an den Tropfen angelegten Tangente definiert (s. Abbildung 5-4).^[122] Unterhalb eines Kontaktwinkels von 90° spricht man davon, dass die Oberfläche benetzt wird. Je größer der Kontaktwinkel desto größer ist die Wechselwirkung der Moleküle der Flüssigkeit untereinander im Vergleich zur Wechselwirkung der Flüssigkeit mit der Oberfläche.^[123]

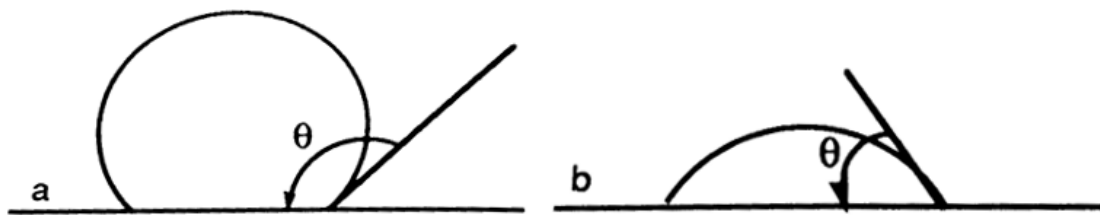


Abbildung 5-4: Kontaktwinkel Θ einer schlecht benetzbaren Oberfläche (a) und einer gut benetzbaren Oberfläche (b).^[122]

Um die Kontaktwinkel verschiedener Oberflächen vergleichen zu können, benötigt man zum einen ähnliche Oberflächenrauheiten der Proben, da selbst bei demselben Material ein Vergleich bei unterschiedlicher Rauheit schwerfällt, und zum anderen ein konstantes Volumen der Tropfen. Die Größe des Tropfens richtet sich nach dem Lösungsmittel, wobei Lösungsmittel mit höherer Dichte ein geringeres Volumen benötigen. Die verwendeten Lösungsmittel sollten zudem eine hohe Reinheit aufweisen, da auch Lösungsmittelverunreinigungen einen Einfluss auf den Kontaktwinkel haben.^[122]

Um äußere Einflüsse auszuschließen, wurde in dieser Arbeit immer bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck gemessen. Der Kontaktwinkel wurde zudem direkt nach der Auftragung des Tropfens notiert, weil auch die Zeit einen Einfluss auf den Kontaktwinkel haben kann, indem sich beispielsweise Polymere mit hydrophilen Endgruppen unter Wasserkontakt umlagern. In der Praxis werden möglichst kleine Tropfen verwendet, da weniger Kräfte auf den Tropfen einwirken, die ihn verbreitern könnten.^[124]

5.3 Rasterkraftmikroskopie

Entwickelt wurde die Rasterkraftmikroskopie (engl.: *atomic force microscopy*, AFM) von BINNIG et al. als Erweiterung der Rastertunnelmikroskopie, bei der durch den Tunneleffekt Oberflächen topografisch dargestellt werden können.^[125] Der Nachteil der Rastertunnelmikroskopie im Vergleich zur Rasterkraftmikroskopie ist die Anforderung einer elektrisch leitfähigen Probe, da ansonsten keine Elektronen übertragen werden können. Bei der Rasterkraftmikroskopie wird hingegen die Kraft gemessen, die zwischen der die Probe abtastenden Spitze und der Probe selbst vorliegt. Hierbei fährt eine im Idealfall atomar große Spitze, die an dem sogenannten Cantilever befestigt ist, rasterförmig über die Probe. Auf die Cantilever-Rückseite, die für bessere Reflexion meist mit Gold beschichtet ist, ist ein Laser gerichtet, dessen Strahl dort reflektiert und zum Detektor geleitet wird. Der Detektor ist in vier Segmente unterteilt, die horizontale und vertikale Bewegungen registrieren können. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5-5 dargestellt. Die topografische Darstellung der

Oberfläche erfolgt durch eine automatisierte Auswertung der Laserintensitäten, die in den verschiedenen Segmenten aufgenommen wurden.

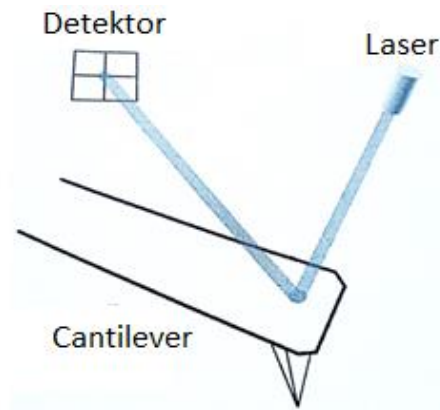


Abbildung 5-5: Schematische Darstellung eines Cantilevers mit Laser, Laserstrahl und Detektor.^[126]

Prinzipiell sind in der Rasterkraftmikroskopie in drei Modi möglich: Contact-Modus, Non-Contact-Modus und Tapping-Modus. Im Contact-Modus sind durch den direkten Kontakt von Spitze und Probe Beschädigungen an beiden Materialien möglich, dafür kann eine Vielzahl an Informationen gewonnen werden. So ist in diesem Modus eine hohe Genauigkeit erreichbar, indem die Kraft zwischen Spitze und Probe konstant gehalten wird. Allerdings sind gerade in diesem Modus vier Segmente nötig, da es durch das Abfahren der Probe zu einer Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe kommen kann, bei der der Cantilever verdreht wird. Durch die vier Segmente sind somit nicht nur die Auf- und Abbewegung darstellbar, sondern auch eine Verdrehung des Cantilevers und damit die mechanischen Eigenschaften der Probe. Im Non-Contact-Modus besteht keine Gefahr einer Beschädigung der Spitze oder der Probe. Dafür geht die Genauigkeit verloren, da die wirkenden Kräfte in diesem Modus deutlich geringer sind als im Contact-Modus und damit schwerer konstant gehalten werden können.^[126]

Der Tapping-Modus vereint die Vorteile beider Methoden. Der Cantilever oszilliert über der Probe und hat am tiefsten Punkt Kontakt mit der Probe. Bei diesem Kontakt wird die Kraft zwischen Probe und Spitze bei jeder Schwingung konstant gehalten, um so eine hohe Auflösung zu erreichen. Ein weiterer Vorteil des Tapping-Modus ist die Möglichkeit, eventuell vorhandene Kontaminationsschichten (z.B. Wasser oder Kohlenwasserstoffe) zu durchdringen, sodass diese die Messung nicht beeinflussen. Eine Beschädigung der Probe und Spitze ist zwar denkbar, aufgrund des kurzen Kontaktes pro Schwingung aber sehr unwahrscheinlich^[126]. Aufgrund der vielen Vorteile des Tapping-Modus wurden die in dieser Arbeit aufgenommenen AFM-Messungen in diesem Modus durchgeführt.

5.4 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) gehört zu den atomspektroskopischen Methoden. Da mit Hilfe der ICP-OES auch geringe Atomkonzentrationen in Lösungen detektiert werden können, wurde diese Methode in dieser Arbeit verwendet, um u.a. den Kupfergehalt des Elektrolyts nach den Chronoamperogrammen zu überprüfen und so Rückschlüsse auf die Abschirmung der Kupferoberfläche durch die Polymerbeschichtungen zu ziehen. Die Grundlage der ICP-OES ist die Energieaufnahme und -abgabe von Atomen, die in einer Änderung der Quantenzahl resultiert.^[127] Meist wird hierbei

ein Übergang der Elektronen vom Grundzustand in ein angeregtes Niveau beobachtet, wobei aber auch andere Übergänge möglich sind, deren Intensität allerdings schwächer ist. Bei der Energieabgabe werden Photonen emittiert, deren Wellenlänge von der Energiedifferenz der Elektronenniveaus abhängig ist. Die Wellenlängen sind dabei atomspezifisch.^[128] Bei der ICP-OES werden die Elektronenübergänge der äußeren Schale der Elektronenhülle beobachtet. Die Anregung erfolgt durch das Plasma, einem elektrisch leitfähigen gasförmigen Gemisch aus Atomen, Molekülen, Ionen und Elektronen. Beim ICP-OES wird Argon als Plasmagas verwendet, welches in der Induktionsspule einer Hochfrequenzspule ionisiert wird.^[127]

Als Proben werden Analytlösungen benötigt, da die Probe als feines Aerosol vorliegen muss. Hierfür wird die Probe zunächst angesaugt und pneumatisch fein verstäubt, ggf. muss die Probe bei zu hohen Salzkonzentrationen verdünnt werden, um ein Blockieren des Zerstäubers zu vermeiden.^[128] Anschließend wird das Aerosol direkt in den Plasmabrenner überführt, wobei weiteres Argon für das Plasma und bei organischen Lösungsmitteln außerdem als Hilfsgas zugeführt wird. Das Plasma wird erzeugt, indem elektrische Energie auf den Argonstrom übertragen wird. Mittels der Hochfrequenzspule wird das Plasma örtlich begrenzt.^[127] Eine schematische Darstellung eines induktiv gekoppelten Hochfrequenzplasmas mit den verschiedenen Argonzuleitungen ist in Abbildung 5-6 dargestellt. Die dort emittierten Photonen werden mit einem Gitter separiert und mit einem Detektor detektiert, wobei heutzutage zumeist Multikanal-Detektoren eingesetzt werden, sodass eine zeitgleiche Detektion mehrerer Wellenlängen erfolgen kann.^[128]

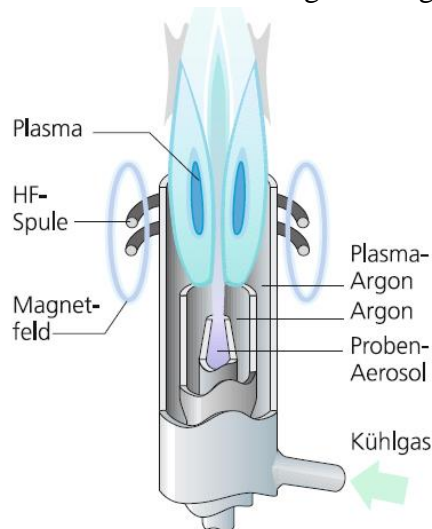


Abbildung 5-6: Schematische Darstellung eines induktiv gekoppelten Hochfrequenzplasmas.^[127]

5.5 Röntgenspektroskopische Methoden

5.5.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Genauso wie bei der OES handelt es sich bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) um eine atomspektroskopische Methode, mit der die Elementzusammensetzung einer Probe bestimmt werden kann. Allerdings wird im Gegensatz zur OES bei der XPS Röntgenstrahlung als Anregungsquelle verwendet, welche Elektronen aus der inneren Schale auf ein höheres Energieniveau anregt und sogar herauslöst. Die herausgelösten Elektronen weisen bei

monochromatischer Einstrahlung eine elementspezifische kinetische Energie E_{kin} auf, die nach Gl. 5-1 definiert ist.^[129] Die kinetische Energie entspricht der Energie $h\nu$ der Röntgenstrahlung abzüglich der Bindungsenergie E_B , wobei h dem Planckschen Wirkungsquantum und ν der Frequenz der verwendeten Röntgenstrahlung entspricht.

$$E_{\text{kin}} = h \cdot \nu - E_B \quad \text{Gl. 5-1}$$

In der Realität gibt es noch einen weiteren Term, um den die Gleichung ergänzt werden muss. Hierbei handelt es sich um die sogenannte Fermi-Energie ϕ , die aufgewandt werden muss, um ein Elektron aus der festen Phase ins Vakuum zu überführen. Die Fermi-Energie ist material- und spektrometerabhängig. Somit ergibt sich für die kinetische Energie der herausgelösten Elektronen Gl. 5-2^[129]:

$$E_{\text{kin}} = h \cdot \nu - E_B - \phi \quad \text{Gl. 5-2}$$

Die Bindungsenergie E_B ist elementspezifisch, sodass durch die kinetische Energie der Elektronen Rückschlüsse auf die vorhandenen Elemente getroffen werden können. Da das Herauslösen von Elektronen bei Anionen aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen deutlich weniger Energie benötigt als bei neutralen Molekülen oder gar Kationen, liefert die kinetische Energie der Elektronen nicht nur Rückschluss über die vorhandenen Elemente, sondern auch über die chemische Umgebung. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass die elektronische Struktur beim Herauslösen des Elektrons nicht verändert wird.^[129]

Da die Eindringtiefe nur etwa 10 nm beträgt, ist es wichtig, dass die Oberfläche nicht kontaminiert wird. Des Weiteren muss eine Wechselwirkung der Röntgenstrahlen und der herausgelösten Elektronen mit anderen Molekülen vermieden werden. Deswegen werden XPS-Messungen im Vakuum durchgeführt.

5.5.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) beruht quasi auf dem gleichen Prinzip wie XPS. Im Falle der EDX wird die zu untersuchende Probe allerdings mit einem Elektronenstrahl bestrahlt, sodass die Rumpfelektronen eines Elements herausgelöst werden. Das so entstandene „Loch“ in der Elektronenhülle wird anschließend durch ein Elektron einer äußeren Schale wieder besetzt, wobei Energie in Form von Röntgenstrahlen frei wird. Diese Energie ist elementspezifisch. Wie beim XPS findet auch beim EDX die Messung im Vakuum statt, um eine Wechselwirkung zwischen den Elektronen und der Atmosphäre zu verhindern.^[130]

Da im Rasterelektronenmikroskop (REM) die Oberflächentopografie mittels Elektronenstrahlen untersucht wird und EDX zusätzlich Informationen über die vorliegenden Elemente gibt, werden REM und EDX häufig gekoppelt verwendet. Für vertiefende Information der Rasterelektronenmikroskopie soll hier auf die einschlägige Literatur verwiesen werden.^[130]

5.6 Unterschiede zwischen IR- und Raman-Spektroskopie

Infrarot-Spektroskopie (IR) und Raman-Spektroskopie beruhen auf der Anregung der Atomkerne in ihren Bindungen zum Schwingen, wobei das untersuchte Molekül in verschiedene Schwingungs- und Rotationsniveaus angeregt wird. Bei der IR-Spektroskopie

unterscheidet man zwischen ferner ($400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$), mittlerer ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) und naher ($12500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) IR-Strahlung, wobei die mittlere IR-Strahlung die klassische darstellt und auch in dieser Arbeit verwendet wurde. Während bei der IR-Spektroskopie die Energieübertragung durch Absorption des Photons stattfindet, findet bei der Raman-Spektroskopie die Energieübertragung durch einen inelastischen Stoß zwischen Photon und Molekül statt, sodass die Energie des Photons verändert wird und deshalb das Streulicht untersucht wird. Je nachdem, ob das Photon bei dem inelastischen Stoß Energie abgibt oder aufnimmt, spricht man von der Stokes-Raman-Streuung bzw. von der Anti-Stokes-Raman-Streuung. Die Anzahl der möglichen Schwingungen, die bei den jeweiligen Energieübertragungen angeregt werden können, beträgt für ein Molekül $3N-6$, wobei N die Anzahl der Atome bezeichnet. Für lineare Moleküle gilt allerdings $3N-5$ als Anzahl der möglichen Schwingungen.

Raman- und IR-Spektroskopie ergänzen sich nun in der Art, dass IR-Spektroskopie die Schwingungen messen kann, bei denen sich das Dipolmoment ändert, während die Raman-Spektroskopie die Schwingungen misst, bei der sich während einer Schwingung die Polarisierbarkeit ändert. Dabei sind IR-Spektroskopie und Raman-Spektroskopie was die Intensitätsverteilung angeht komplementär: wenn eine Schwingung im IR-Spektrum gut ausgeprägt ist, so wird sie im Raman-Spektrum kaum zu sehen sein. Weist die untersuchte Molekülstruktur ein Inversionszentrum aus, so wird dieser Effekt maximiert, da im IR-Spektrum sichtbare Banden im Raman-Spektrum gar nicht mehr zu sehen sind und andersherum. Man spricht vom so genannten Alternativverbot. Besonders gut im Raman-Spektrum sichtbar sind sogenannte „weiche“ Hüllen, wie sie bei Kohlenwasserstoffen oder Atomen mit großer Elektronenhülle wie Iod und Schwefel vorkommen. Auch totalsymmetrische Strukturen und Schwingungen sind im Raman-Spektrum gut sichtbar.^[129]

5.7 Elektrochemie

Die Elektrochemie behandelt Phänomene, die zwischen einer Elektrode und den sie umgebenden Analyten stattfinden. Damit es zu einem Stromfluss kommt, benötigt man mindestens zwei räumlich getrennte Elektroden, deren elektrochemisches Potential verschieden ist. Mit zwei Elektroden besteht allerdings das Problem, dass das Potential einer Zelle nur in Abhängigkeit der zweiten Elektrode gemessen werden kann. Um dieses Problem zu umgehen, wird ein Drei-Elektroden-Aufbau verwendet, bei dem zwischen Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode unterschieden wird. An der Arbeitselektrode findet die zu untersuchende Reaktion statt. Der Stromfluss findet zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode statt, während die Referenzelektrode, z.B. Silber-Silberchloridelektrode, die Spannung an der Arbeitselektrode bestimmt und stromlos betrieben wird. Dieser Zusammenhang wird schematisch in Abbildung 5-7 am Beispiel einer Reduktion an der Arbeitselektrode (in diesem Fall die Kathode) dargestellt. Nach allgemein gültiger Konvention handelt es sich um einen positiven Strom, wenn an der Arbeitselektrode die Reduktion stattfindet.^[131]

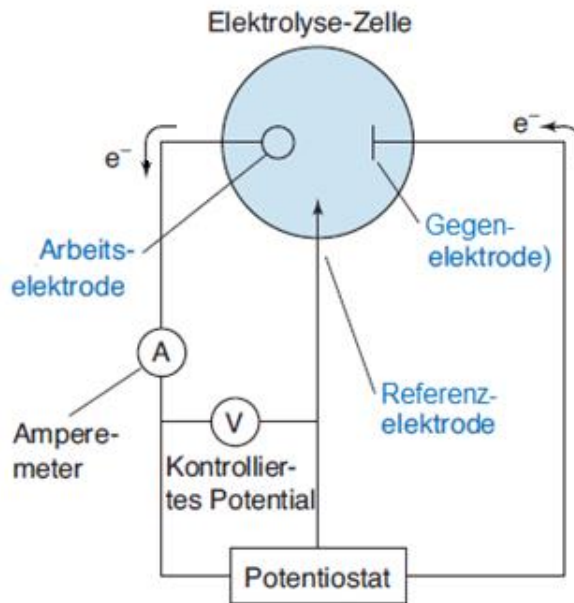


Abbildung 5-7: Schematische Darstellung eines Drei-Elektroden-Aufbaus (hier mit kontrolliertem Potential und gemessenen Strom).^[131]

5.7.1 Zyklovoltammetrie

Bei der Zyklovoltammetrie (engl: *cyclovoltammetry*, CV) wird ein sich mit der Zeit linear änderndes Potential angelegt (Vorschubgeschwindigkeit), die sich von einem festgelegten Minimum zum Maximum und zurückbewegt. Aufgrund der Form des zeitlichen Verlaufs des Potentials spricht man häufig auch von der Dreiecksspannungsmethode. Findet ein Elektronentransfer von oder zu der Arbeitselektrode statt (Reduktion bzw. Oxidation), fließt ein messbarer Strom. Wann ein Elektronentransfer stattfindet, hängt dabei vom angelegten Potential ab, da das Redoxpotential vom elektrochemischen Standardpotential, sowie der Konzentration bzw. Aktivität des jeweiligen Stoffes und der angelegten Temperatur abhängig ist. Dieser Zusammenhang wird über die Nernst-Gleichung (s. Gl. 5-3) beschrieben, wobei E das Elektrodenpotential, E^0 das Standardelektrodenpotential, R die ideale Gaskonstante, T die absolute Temperatur, n die Anzahl übertragener Elektronen, F die Faraday-Konstante und a die Aktivität der oxidierten bzw. reduzierten Spezies darstellt. Da die Aktivität der redoxaktiven Spezies oft nicht bekannt ist, wird auf Kosten der Genauigkeit anstelle der Aktivitäten häufig die Konzentration verwendet.^[132]

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad \text{Gl. 5-3}$$

Verschiebt man das angelegte Potential, wie bei der Zyklovoltammetrie, bspw. zu positiveren Werten, so werden mehr Moleküle von der reduzierten in die oxidierte Form überführt, sodass ein faradayscher Strom messbar ist, der mit zunehmendem angelegtem Potential steigt. Zu jedem Potential stellt sich bei elektrochemisch reversiblen Reaktionen schnell im Vergleich zur Änderung der Spannung ein Gleichgewicht zwischen oxidierten und reduzierter Form ein. In der Realität sind allerdings viele elektrochemische Reaktionen kinetisch gehemmt, sodass sich das jeweilige Gleichgewicht nur langsam im Vergleich zur Änderung der Potentialvorschubgeschwindigkeit einstellt.^[132]

Zusätzlich stellt die Nernst'sche Diffusionsschicht an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Lösung, die aus solvatisierten Molekülen und Lösungsmittelmolekülen besteht, ein Hindernis für die elektrochemische Reaktion dar. Damit eine elektrochemische Reaktion stattfinden kann, muss ein Molekül zunächst durch die Nernst'sche Diffusionsschicht diffundieren und seine Solvathülle abstreifen. Mit zunehmender Zeit verarmt die Zone an der Elektrode an Edukt, sodass ein Stromabfall beobachtet wird. Eine Überlagerung dieser beiden Phänomene, des Stromanstiegs aufgrund des faradayschen Stroms und des Stromabfalls durch Verringerung der Eduktkonzentration an der Elektrode, führt zu der klassischen Peakform der Zyklovoltammogramme. Das gleiche gilt für die Reduktion, wobei sich das Gleichgewicht zwischen oxidiertem und reduzierter Spezies in die umgekehrte Richtung entwickelt, wobei der Stromfluss zunächst positiv bleibt. Um den Reduktionspeak herum kann der Stromfluss sogar negativ werden.^[132] Als Beispiel für ein Zyklovoltammogramm ist in Abbildung 5-8 für das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium-Ion dargestellt. Der absolute Stromwert eines Peaks ist dabei von der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit abhängig.^[133]

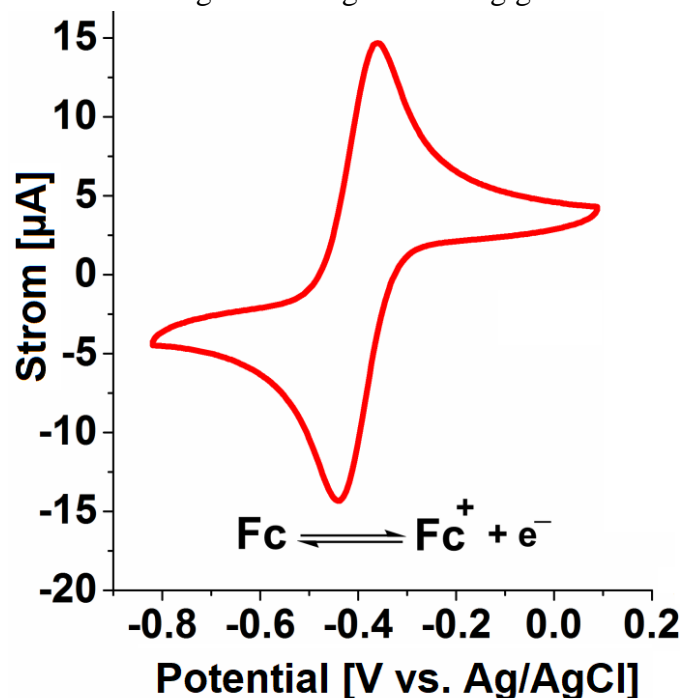


Abbildung 5-8: Schematische Darstellung eines CVs am Beispiel des Redoxpaars Ferrocen/Ferrocenium-Ion (Fc/Fc^+) mit Silber/Silberchlorid als Gegenelektrode.^[134]

Bei reversiblen Prozessen ist die Peakseparation ΔE definiert durch Gl. 5-4, wobei R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, n die Anzahl der übertragenen Elektronen und F die Faraday-Konstante darstellt.^[131]

$$\Delta E = 2,22 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \quad \text{Gl. 5-4}$$

Bei einer Raumtemperatur von 25 °C entspricht ΔE somit einem Wert von 57 mV. Bei quasireversiblen Vorgängen ist die Peakseparation zusätzlich von der Vorschubgeschwindigkeit abhängig.

Wird statt einem oder mehrerer Zyklen nur ein halber Zyklus (also nur Oxidation bzw. Reduktion) untersucht, so spricht man von linearer Sweep-Voltammetrie (LSV).

6 Phosphonathaltige Polymere

Da Phosphonate lediglich die Ankergruppe für Polymere zur Beschichtung auf Edelstahl bilden, ist besonders die Wahl geeigneter Comonomere von entscheidender Wichtigkeit. Quartäre Ammoniumgruppen sind als Komponenten für Elektrodenbeschichtungen in MFCs dabei besonders interessant. Für osmiumhaltige Redoxhydrogele aus Poly(4-Vinylpyridin) konnten AOKI et al. beispielsweise zeigen, dass eine Quarternisierung der Ammoniumgruppen zu einer pH-unabhängigen Erhöhung des Elektronentransfers führte.^[135] Ohne Quarternisierung konnten hohe Transferraten nur bei niedrigen pH-Werten, wenn die Ammoniumgruppen protoniert vorliegen, erhalten werden. Dies wurde auf einen erhöhten Quellungsgrad des Hydrogels und eine daraus resultierende bessere Beweglichkeit der redoxaktiven Gruppen zurückgeführt.^[135] Der positive Effekt von quartären Ammoniumgruppen auf elektogene Bakterien konnte von ARTYUSHKOVA et al. für *Shewanella oneidensis* nachgewiesen werden, indem die Bakterien auf mit ω -substituierten Alkanthiolen modifizierten Goldoberflächen untersucht wurden. Hierbei wurden als ω -Substituenten quartäre Ammoniumgruppen, Hydroxygruppen, Carbonsäuren und Methylgruppen verwendet, wobei die Stromproduktion mit den quartären Ammoniumgruppen am größten war und dann mit zunehmender Hydrophobizität abnahm.^[79]

In initialen Versuchen wurden Copolymere mit der quartären Ammoniumgruppe Dimethylhexylaminoethylmethacrylat (Hexyl-DMAEMA) und verschiedenen Phosphonaten oder Phosphonsäuren zur Anbindung als Beschichtung auf Edelstahl getestet. Hexyl-DMAEMA wurde ausgewählt, da es bereits als Copolymer mit AEMA die Bakterienadhäsion von *Staphylococcus Epidermidis* und *Staphylococcus Aureus* auf Titan fördern konnte^[4]. Weiterhin hat dieses Monomer keine Möglichkeit zur Quervernetzung und ergibt somit nur dünne Beschichtungen. Dies ist besonders bei Copolymeren, die nur zur Steigerung der bakteriellen Adhäsion beitragen von hoher Wichtigkeit, da ansonsten eine dicke isolierende Schicht auf die Elektroden aufgetragen werden würde, die den Elektronentransfer von den Bakterien zur Elektrode erschweren würde. Als Phosphonate wurden Dimethyl-(2-methacryloxyethyl)phosphonat (DMMEP) als einfachstes phosphonathaltiges Methacrylat und Diethyl(4-Vinylbenzyl)phosphonat (VBP), welches sich bereits als biokompatibel erwiesen hat,^[136] verwendet. Um den Unterschied von Phosphonaten und Phosphonsäuren zu charakterisieren wurde zusätzlich (2-(Methacryloyloxy)ethyl)-phosphonsäure (MEPS) als dealkylierte Form von DMMEP verwendet. Die Strukturformeln der verwendeten Monomere sind Abbildung 6-1 zu entnehmen.

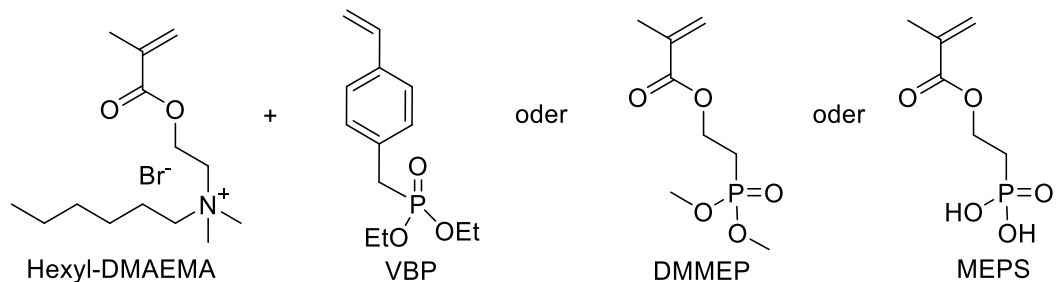


Abbildung 6-1: Strukturformeln der verwendeten Monomere. Von links nach rechts: Hexyl-DMAEMA, VBP, DMMEP und MEPS.

Ein anderer Ansatz für die Verbesserung von Edelstahlanoden in MFCs ist die Verwendung redoxaktiver Gruppen zur Steigerung des Elektronentransfers. Eine solche mögliche

Redoxgruppe ist 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO). Hierbei handelt es sich um ein durch benachbarte Methylgruppen sterisch abgeschirmtes und dadurch stabiles Nitroxidradikal, welches reversibel redoxaktiv ist. Das Nitroxidradikal kann entweder zum Oxoammoniumkation oxidiert oder zum Aminoxyanion reduziert werden (s. Abbildung 6-2). Die ersten stabilen Nitroxidradikale sind seit 1961 durch die Arbeit von HOFFMANN und HENDERSON bekannt.^[137]

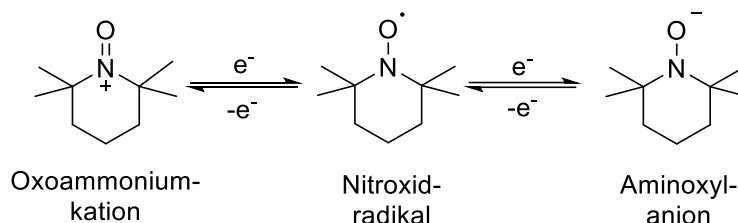


Abbildung 6-2: schematische Darstellung der Redoxreaktionen von TEMPO.

Als redoxaktives Material wurde TEMPO u.a. als Oxidationsmittel^[138], zum Abfangen reaktiver Sauerstoffspezies bei der Kultivierung von Leukämiezellen,^[139] der Inkubation von Rattenblut^[140] und in wieder aufladbaren Batterien^[141] eingesetzt. Als Kathodenmaterial in Batterien konnten mit Poly(TEMPO-Methacrylat) (P(TMA)) hohe Entladungskapazitäten und Langzeitstabilitäten erreicht werden.^[141] Ein Einsatz in mikrobiellen Brennstoffzellen ist somit gut denkbar. Die verschiedenen Einsatzgebiete haben dabei gemein, dass sich Polymere mit TEMPO-Einheiten in der Seitengruppe besser eignen als niedermolekulare TEMPO-Derivate, da niedermolekulare Derivate sich leichter von der entsprechenden Oberfläche entfernen können.^[138,139] Da die TEMPO Einheit bei Leukämiezellen^[139] und Rattenblut^[140] keine zytotoxischen Eigenschaften zeigt, ist es von Interesse, Polymere mit TEMPO-haltigen Seitenketten als Anodenbeschichtung in mikrobiellen Brennstoffzellen zu testen.

In ersten Vorversuchen konnten bereits Copolymere mit TMA als redoxaktiver Einheit und VBP zur Anbindung an Edelstahl erfolgreich synthetisiert^[142] und chronoamperometrisch untersucht^[143] werden. Da es hierbei zu keiner Anlagerung von Bakterien mit anschließender Stromproduktion kam, soll nun getestet werden, ob das Einführen quartärer Ammoniumgruppen einerseits oder eine erhöhte Mobilität der TEMPO-Gruppe andererseits zu höheren Leistungen in den elektrochemischen Messungen führt. Wie bereits erwähnt, haben quartäre Ammoniumgruppen einen positiven Effekt auf die Anlagerung anodophiler Bakterien wie *Shewanella oneidensis*^[79] und deswegen möglicherweise auch auf *G. sulfurreducens*, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Eine erhöhte Mobilität beispielsweise von Osmiumkomplexen an Polyvinylpyridin führt durch Einbringen eines Spacers nach MAO et al. bei Enzymsensoren zu einer Erhöhung des Elektrondiffusionskoeffizienten um drei Größenordnungen und einer Erhöhung der Stromdichte von 0,15 mA/cm² auf 1,15 mA/cm².^[144]

Um eine beweglichere redoxaktive Gruppe zu generieren, wurde die TEMPO-Gruppe über eine Epoxidöffnung von Glycidylmethacrylat (GMA) im Polymer Poly(GMA-co-VBP) mit TEMPO-4-ol bzw. TEMPO-4-amin eingeführt (s. Abbildung 6-3, links). Je nachdem, ob das Amin oder das Hydroxid verwendet wurde, wird das Polymer mit P(G-N-VT) bzw. P(G-O-VT) bezeichnet. Um einen möglicherweise positiven Einfluss der quartären Ammoniumgruppe zu testen, wurde das Terpolymer Poly(hexyl-DMAEMA-co-TMA-co-VBP) (abgekürzt: P(HT_{ox}V)) mit TMA, VBP und Hexyl-DMAEMA (s. Abbildung 6-3 rechts) synthetisiert.

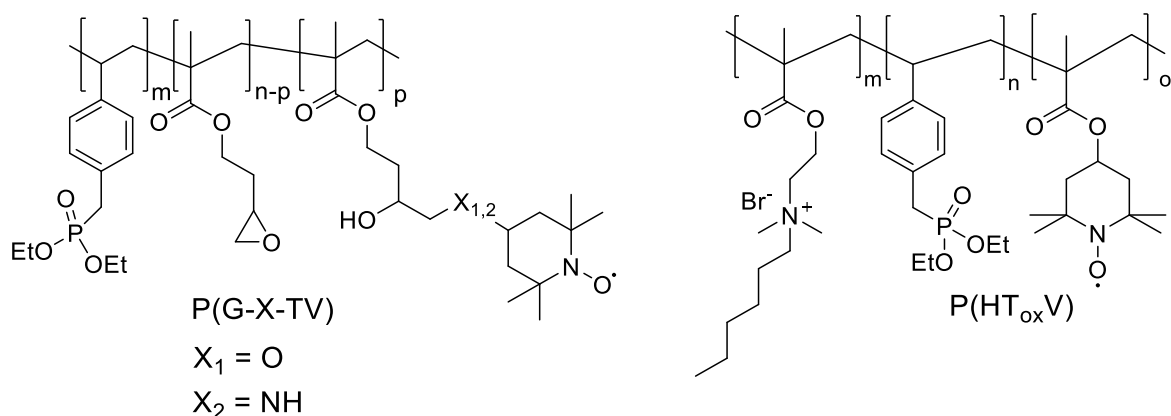


Abbildung 6-3: Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten TEMPO-haltigen Polymere. Links: P(G-X-TV), rechts: P(HT_{ox}V).

6.1 Synthese

6.1.1 Poly(hexyl-DMAEMA-co-VBP)

Zunächst wurden die Monomere Hexyl-DMAEMA und VBP synthetisiert. Die Synthese von Hexyl-DMAEMA erfolgte durch die Alkylierung von destilliertem DMAEMA mit 1-Bromhexan nach dem Mechanismus der MENSCHUTKIN-Reaktion (s. Abbildung 6-4).^[145] Die Reaktion wurde nicht exakt nach SLUZNIAK angewandt,^[4] sondern abgewandelt, indem ein Nitromethan-Methanol-Gemisch als Lösungsmittel verwendet wurde, was ein besseres Ausfällen ermöglichte. Bei der Reaktion greift das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms des tertiären Amins das partial positiv geladene C-1-Kohlenstoffatom des 1-Bromhexan an, wobei das Bromid abgespalten und die quartäre Ammoniumgruppe gebildet wird.

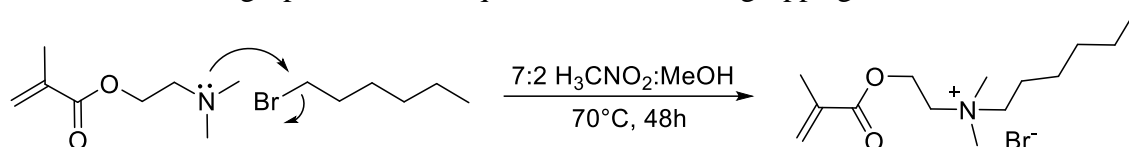


Abbildung 6-4: Reaktionsmechanismus der MENSCHUTKIN-Reaktion am Beispiel der durchgeführten Reaktion von DMAEMA mit 1-Bromhexan.

Zur Synthese von VBP wurde eine MICHAELIS-BECKER-Reaktion nach FRANTZ et al. durchgeführt.^[146] Der Reaktionsmechanismus ist Abbildung 6-5 zu entnehmen. Hierbei werden parallel zwei Lösungen angesetzt. In der ersten (oberen) Reaktionsmischung wird Diethylphosphit mit Natriumhydrid deprotoniert während in der zweiten (unteren) Reaktionsmischung 4-Vinylbenzylchlorid zum reaktiveren 4-Vinylbenzyljodid in einer S_N2-Reaktion umgesetzt wird. Beim Zusammenführen der beiden Reaktionsmischungen erfolgt in einer weiteren nukleophilen Substitution die Bildung von VBP.

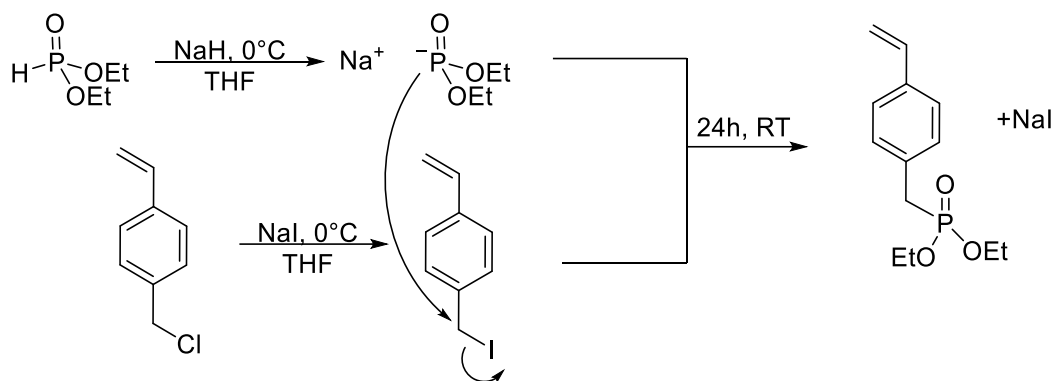


Abbildung 6-5: Reaktionsmechanismus der MICHAELIS-BECKER-Reaktion am Beispiel der Reaktion von Diethylphosphit und 4-Vinylbenzylchlorid.

Nach der Synthese der Monomere erfolgte die Copolymerisation, wobei die Ausbeuten unter 50% gehalten wurden, damit die Auswertung der r -Parameter nach KELEN-TÜDÖS verwendet werden konnte. Für das System Poly(hexyl-DMAEMA-*co*-VBP) (P(HV)) konnte ein proportionaler Zusammenhang der Ausbeute mit dem prozentualen Gehalt von Hexyl-DMAEMA beobachtet werden. Deswegen musste bei dem Polymer mit dem höchsten Hexyl-DMAEMA-Gehalt die Reaktionszeit vermindert werden, um noch Ausbeuten unter 50% zu erhalten. Die Auswertung der Zusammensetzung der Copolymere erfolgte anhand der CH_2 -Signale der neben den Estergruppen befindlichen Gruppen mittels ^1H -NMR-Spektroskopie (Beispiel für P(HV) mit 52% Hexyl-DMAEMA s. Abbildung 12-1 im Anhang). Nach der Methode von KELEN-TÜDÖS wurden für das System folgende r -Parameter erhalten:

$$r_{\text{Hexyl-DMAEMA}} = 0,4 \quad \text{und} \quad r_{\text{VBP}} = 0,36$$

Das Copolymerisationsdiagramm von P(HV) ist in Abbildung 6-6 dargestellt. Die aus den r -Parametern berechnete Kurve stimmt gut mit den experimentellen Daten überein. Der azeotrope Verlauf zeigt, dass es sich um eine statistische Copolymerisation mit Tendenz zu alternierenden Sequenzen handelt.

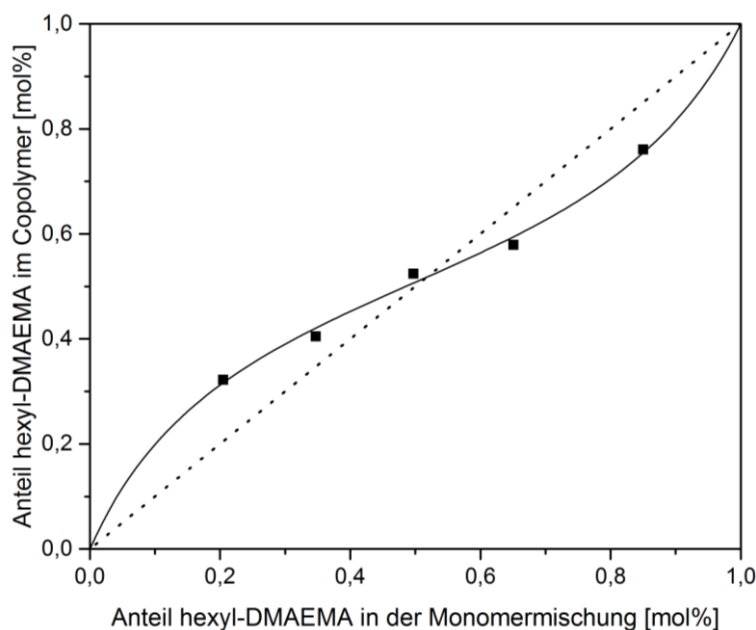


Abbildung 6-6: Copolymerisationsdiagramm von Poly(hexyl-DMAEMA-*co*-VBP) berechnet nach KELEN-TÜDÖS ($r_{\text{Hexyl-DMAEMA}} = 0,4$; $r_{\text{VBP}} = 0,36$). Schwarze Linie: berechneter Verlauf der Copolymerisation aus den r -Parametern; gepunktete Linie: Asymptote (ideal statistische Copolymerisation); (■): Zusammensetzungen der synthetisierten Copolymere.

6.1.2 Poly(DMMEP-co-hexyl-DMAEMA)

Um den Einfluss des verwendeten Phosphonats zu untersuchen, wurde neben VBP auch das Phosphonat DMMEP, welches kommerziell erhältlich ist, in der Copolymerisation mit Hexyl-DMAEMA getestet. Hexyl-DMAEMA wurde wie in Kapitel 6.1.1 beschrieben synthetisiert. Bei der Copolymerisation mit DMMEP wurden die Ausbeuten wie bei P(HV) unter 50% gehalten, um mittels $^1\text{H-NMR}$ die Zusammensetzung im Copolymer und anschließend die r -Parameter nach KELEN-TÜDÖS bestimmen zu können. Auch hier wurden die neben den Estergruppen befindlichen Methylen-Gruppen zur Auswertung verwendet. Als Beispiel wird das $^1\text{H-NMR}$ von Poly(hexyl-DMAEMA-co-DMMEP) mit 46% Hexyl-DMAEMA in Abbildung 12-2 im Anhang dargestellt. Für das System Poly(hexyl-DMAEMA-co-DMMEP) ergeben sich nach KELEN-TÜDÖS folgende r -Parameter:

$$r_{\text{Hexyl-DMAEMA}} = 0,71 \quad \text{und} \quad r_{\text{DMMEP}} = 0,92$$

Das Copolymerisationsdiagramm ist in Abbildung 6-7 dargestellt. Es ist zu sehen, dass die berechnete Kurve gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Es handelt sich um eine statistische Copolymerisation, wobei alternierende Sequenzen leicht bevorzugt werden.

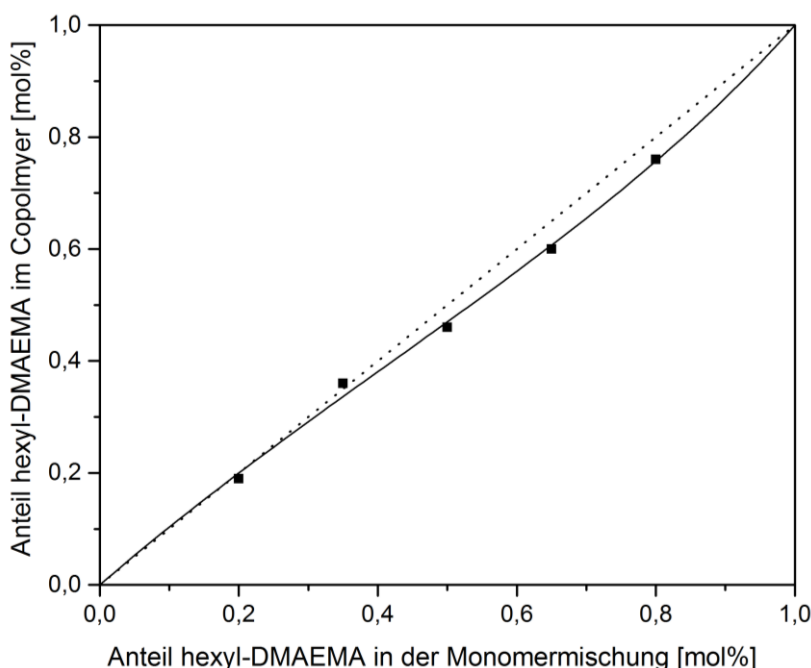


Abbildung 6-7: Copolymerisationsdiagramm von Poly(hexyl-DMAEMA-co-DMMEP) berechnet nach Kelen-Tüdös ($r_{\text{Hexyl-DMAEMA}} = 0,71$; $r_{\text{DMMEP}} = 0,92$). Schwarze Linie: berechneter Verlauf der Copolymerisation aus den r -Parametern; gepunktete Linie: Asymptote (ideal statistische Copolymerisation); (■): Zusammensetzungen der synthetisierten Copolymere.

Poly(hexyl-DMAEMA-co-DMMEP) wird der besseren Übersicht halber im Folgenden mit P(HP) abgekürzt.

6.1.3 Poly(hexyl-DMAEMA-co-MEPS)

Um den unterschiedlichen Einfluss von Phosphonaten und Phosphonsäuren zu untersuchen, wurde ein Copolymer aus Hexyl-DMAEMA und MEPS hergestellt. Zur Synthese von Poly(hexyl-DMAEMA-co-MEPS) wurde die DMMEP-Einheit in P(HP) nach DAS et al. zur entsprechenden Phosphonsäure hydrolysiert.^[147] Der grundlegende Mechanismus der Hydrolyse wird in Abbildung 5-1 am Beispiel eines Dimethylphosphonatesters nach MORITA et al. dargestellt.^[148] Hierbei wird zunächst das Phosphonat mit Trimethylsilylchlorid zum

Phosphoniumion umgesetzt. Da die weitere Umsetzung mit dem Chlorid wegen zu geringer Reaktivität nicht stattfinden kann, wird Natriumiodid eingesetzt. Hierdurch kann Methyl iodid abgespalten werden und Natriumchlorid ausfallen. Anschließend findet die wässrige Hydrolyse zur Phosphonsäure statt. Bei Vorhandensein zweier Phosphonatestergruppen läuft diese Reaktion an beiden Gruppen ab. Die erfolgreiche Synthese konnte durch das Verschwinden der Signale der Methoxygruppen im ^1H -NMR nachgewiesen werden (s. Abbildung 12-3 im Anhang). Die Säureprotonen der gebildeten Phosphonsäure sind im ^1H -NMR nicht nachweisbar, da diese sich mit den deuterierten Protonen des Lösungsmittels austauschen. Der Dealkylierungsgrad beträgt 65%. Poly(hexyl-DMAEMA-*co*-MEPS) wird im Folgenden mit P(HPS) bezeichnet.

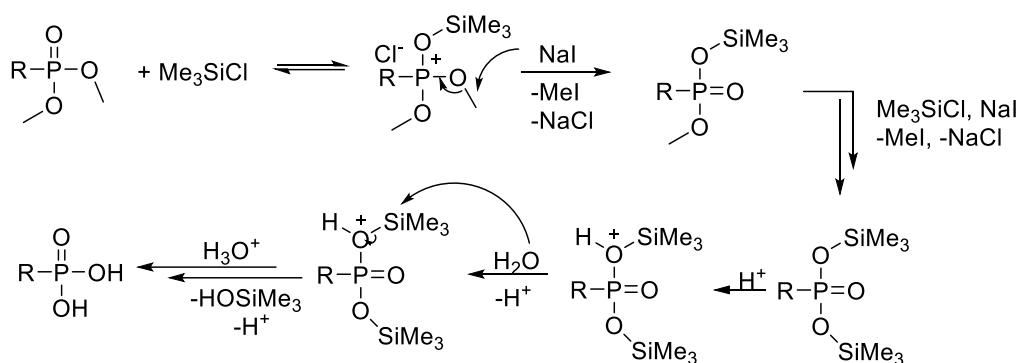


Abbildung 6-8: Reaktionsmechanismus der Hydrolyse von Phosphonaten mit Trimethylsilylchlorid und Natriumiodid am Beispiel eines Dimethylphosphonats mit anschließender Hydrolyse.^[148]

6.1.4 Poly(hexyl-DMAEMA-*co*-TMA-*co*-VBP)

Als nächstes wurden Polymere mit der redoxaktiven Gruppe TEMPO synthetisiert, um den Einfluss einer redoxaktiven Gruppe in einer Polymerbeschichtung auf Edelmetallanoden in MFCs zu untersuchen. Hierfür wurden zunächst die Monomere hexyl-DMAEMA, VBP und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny-4-methacrylat (TMPM) synthetisiert. Die Synthese von Hexyl-DMAEMA und VBP erfolgte wie in Kapitel 6.1.1 beschrieben. TMPM ist über eine STEGLICH-Veresterung von TEMPO-4-ol und Methacrylsäureanhydrid mit 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als nukleophilem Katalysator zugänglich.^[149] Der Mechanismus ist in Abbildung 6-9 dargestellt.^[150] Das Säureanhydrid wird zunächst durch DMAP aktiviert, indem das aromatische Stickstoffatom das Carbonylkohlenstoffatom nukleophil angreift, wobei ein Carboxylatanion abgespalten wird. Anschließend wird das als Intermediat gebildete aktivierte DMAP durch Tetramethyl-4-piperidinol nukleophil angegriffen, sodass TMPM sowie Methacrylsäure gebildet und DMAP als Katalysator zurückgewonnen wird.

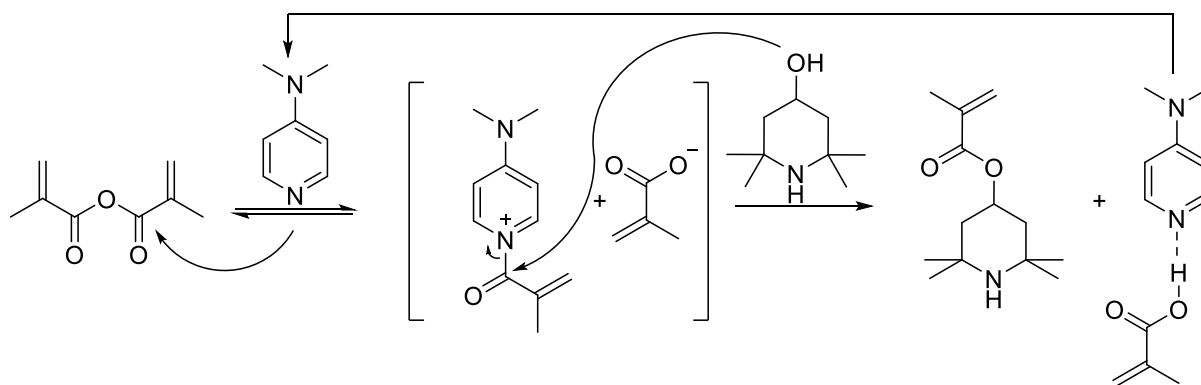


Abbildung 6-9: Reaktionsmechanismus einer STEGLICH-Veresterung am Beispiel der Reaktion von TEMPO-4-ol mit Methacrylsäurechlorid nach XU et al.^[150]

Anschließend wurden die Monomere radikalisch mit AIBN als Initiator polymerisiert, wobei jedes Comonomer zu gleichen Teilen eingesetzt wurde. Das Terpolymer wurde mit einer Ausbeute von 57% erhalten. Der Gehalt des TMPMs war mit 18% deutlich geringer als der in der Monomermischung eingesetzte Anteil von 33%. Mit Osmiumkomplexen konnte allerdings bereits gezeigt werden, dass auch geringe prozentuale Anteile redoxaktiver Gruppen von ca. 10% für einen effizienten Elektronentransfer ausreichend sind.^[144] Die Oxidation des Amins der TMPM-Einheit im Polymer erfolgte mit H₂O₂ in Gegenwart von Natriumwolframat zur TEMPO-Einheit (s. Abbildung 6-10) nach KUROSAKI et al.^[151] Über den charakteristischen Peak der TEMPO-Gruppe im UV-Vis-Spektrum bei 456 nm^[152] konnte gezeigt werden, dass die Oxidation der TMPM-Einheit erfolgreich war (s. Abbildung 12-6 im Anhang). Zur Berechnung des Substitutionsgrades wurde eine Kalibration mit 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-yloxyl in Chloroform durchgeführt, die einen Extinktionskoeffizienten von $10,51 \pm 0,05$ mol/cm ergab. Mit Hilfe dieses Extinktionskoeffizienten konnte durch das UV-Vis-Spektrum von P(HT_{ox}V) ein TEMPO-Gehalt berechnet werden, der einer annähernd vollständigen Oxidation der TMPM-Einheiten entspricht.

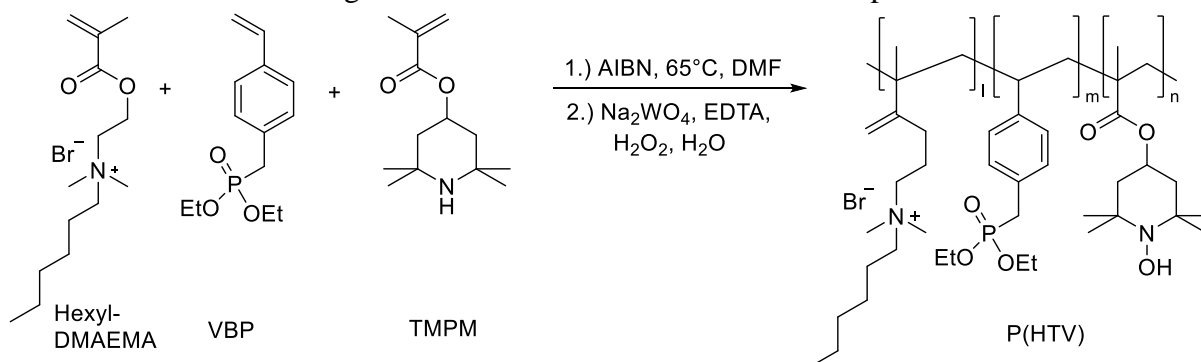


Abbildung 6-10: Reaktionsschema der Synthese von Poly(hexyl-DMAEMA-*co*-TMA-*co*-VBP) (P(HTV)). 1. Stufe: radikalische Copolymerisation aus den Monomeren Hexyl-DMAEMA, TPM und VBP. 2. Stufe: Oxidation nach KUROSAKI et al.^[151]

6.1.5 Poly(GMA-TEMPO-*co*-VBP)

Da MAO et al. zeigen konnten, dass Osmiumkomplexe, die über längere Alkylketten am Polymerrückgrat befestigt waren, einen höheren Elektronendiffusionskoeffizienten aufweisen,^[144] sollte anhand von Poly(GMA-TEMPO-*co*-VBP) getestet werden, ob dieser

Befund auch auf die TEMPO-Einheit übertragbar ist. Des Weiteren soll getestet werden, ob eine bessere Beweglichkeit der TEMPO-Einheit möglicherweise dazu beiträgt, dass mehr Bakterien anwachsen. Hierzu wurde als erste Stufe Poly(GMA-co-VBP) (P(GV)) nach WABMANN synthetisiert.^[153] Im zweiten Schritt soll das Epoxid von P(GV) mit TEMPO-4-ol angelehnt an VAZIFEHASL et al. bzw. TEMPO-4-amin nach WABMANN geöffnet werden (s. Abbildung 6-11).^[153,154] Hierbei greift die Hydroxy- bzw. Aminogruppe von TEMPO-4-ol bzw. TEMPO-4-amin an der sterisch weniger anspruchsvollen CH₂-Gruppe des Epoxids an, wobei sich dieses öffnet und sich der entsprechende Alkohol bzw. das entsprechende Amin bildet.

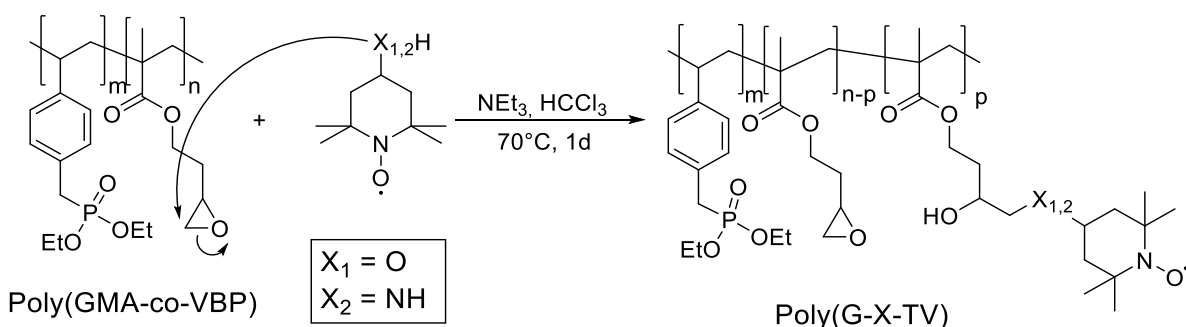


Abbildung 6-11: Reaktionsmechanismus der Epoxidöffnung von Poly(GMA-co-VBP) mit TEMPO-4-ol zu P(G-O-TV) bzw. P(G-N-TV) nach VASIFEHASL bzw. WABMANN^[154,153].

Zur Anbindung der TEMPO-Gruppe wurde P(GV) mit einem Anteil von 47 Gew.-% GMA verwendet. Die Anbindung der TEMPO-Gruppe wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie nachgewiesen, da die TEMPO-Gruppe im Polymer (z.B. Poly(TMA)) einen charakteristischen Peak bei 456 nm aufweist.^[151] ¹H-NMR-Spektroskopie steht nicht zur Charakterisierung der Polymere zur Verfügung, da Nitroxidradikale durch die Wechselwirkung zwischen Kernspin und Radikal zu einer schnelleren Protonenrelaxation und damit zur Peakverbreiterung im NMR führen.^[155]

Bei der Umsetzung von P(GV) mit TEMPO-4-ol wurde ein Produkt synthetisiert, dem die für die TEMPO-Einheit charakteristische orange Farbe fehlte. Auch mittels UV-Vis-Spektroskopie konnte nur ein sehr schwach ausgeprägter Peak bei der für die TEMPO-Gruppe charakteristischen Wellenlänge von 456 nm nachgewiesen werden (s. Abbildung 6-12). Außerdem konnte bei ca. 405 nm ein weiteres Maximum beobachtet werden, was keiner der im Polymer theoretisch vorhandenen Gruppen zugeordnet werden kann. Durch die örtliche Nähe dieses zweiten Peaks ist keine genaue Auflösung der einzelnen Peaks möglich. Es ist zwar theoretisch ein Substitutionsgrad von 50% berechenbar, dieser Wert ist allerdings durch die Überlagerung der Peaks verfälscht, sodass der tatsächliche Substitutionsgrad geringer ausfällt. Es ist somit davon auszugehen, dass mit TEMPO-4-ol eine Nebenreaktion stattfindet, die im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig charakterisiert wurde.

Mit TEMPO-4-amin konnte die Reaktion hingegen erfolgreich durchgeführt werden, es entstand ein Polymer mit der charakteristischen orangen Farbe mit einem Maximum im UV/Vis-Spektrum bei 456 nm (s. Abbildung 6-12). Mittels UV/Vis-Spektroskopie und dem für 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-yloxy bestimmten Extinktionskoeffizienten konnte eine annähernd vollständige Umsetzung der Epoxidgruppen mit TEMPO-4-amin nachgewiesen werden. Für die weiteren Untersuchungen wurde deshalb P(G-N-TV) verwendet.

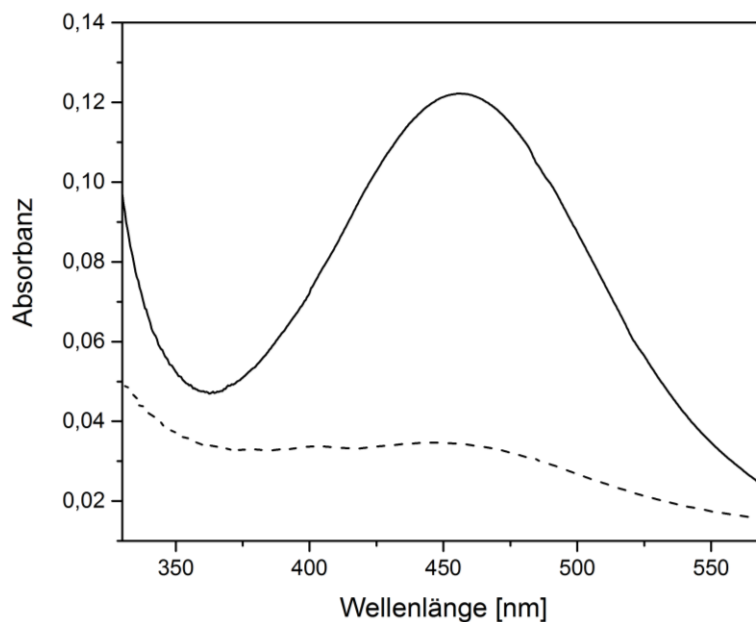


Abbildung 6-12: UV-Vis Spektrum von P(G-O-TV) (gestrichelt) und P(G-N-TV) (durchgehend). Die Konzentration beträgt jeweils 5 mg/ml des Polymers in Chloroform.

6.2 Schichtdicke und Kontaktwinkel

Das Phosphonat VBP wurde als Comonomer bereits mit Glycidylmethacralat (GMA)^[156] und N-Acryloxysuccinimid (NAS)^[157] copolymerisiert und die erhaltenen Copolymere mittels Spin-Coating und anschließender Wärmebehandlung auf Titan angebunden. Hierbei wurde festgestellt, dass bei der Beschichtung mit Poly(VBP-co-GMA) keine Abhängigkeit der Schichtdicke von der Zusammensetzung des Copolymers vorlag.^[156] Bei Poly(NAS-co-VBP) konnte allerdings gezeigt werden, dass mit zunehmendem VBP-Gehalt die Schichtdicke zunahm.^[157] Um den Zusammenhang für die P(HV)-Reihe zu bestimmen, wurde der Einfluss des VBP-Gehalts im Polymer auf die Schichtdicke und die Benetzbarkeit untersucht. Vor der Beschichtung erfolgte eine Lagerung der Edelstahlplättchen bei 120 °C für 16 h, um eine gleichmäßige Oxidschicht zu generieren. Die Beschichtung erfolgte aus wässriger Lösung mittels Spray-Coating. Spin-Coating konnte aufgrund der Wasserlöslichkeit der Polymere nicht durchgeführt werden, da Wasser aufgrund seines relativ hohen Siedepunkts und seiner hohen Oberflächenspannung und der daraus resultierenden schlechteren Benetzung der Oberflächen im Vergleich zu organischen Lösungen für das Spin-Coating nicht geeignet ist. Die Ergebnisse der Ellipsometrie- und Kontaktwinkelmessungen der P(HV)-Reihe sind in Abbildung 6-13 dargestellt. Zu sehen ist, dass die Zusammensetzung des Copolymers keinen Einfluss auf die Schichtdicke und die Kontaktwinkel hat. Bezogen auf die Molekulargewichte, die für mittels radikalischer Polymerisation hergestellten Polymere erwartet werden, und der daraus resultierenden Gyrationenradien liegen die ermittelten Schichtdicken von 7-11 nm im Bereich von Monolayern.^[158] Diese Schichtdicken sind im für Phosphonate zu erwartenden Bereich,^[157,156] da P(HV) chemisch keine Möglichkeit zum Quervernetzen hat. Die Kontaktwinkel liegen zwischen 60° und 75° und sind unabhängig vom VBP-Gehalt. Allerdings sind die Kontaktwinkel mit hohen Standardabweichungen bedacht. Da für die Probenmessungen vier Einzelmessungen mit jeweils acht Kontaktwinkeln angefertigt wurden, sind diese Abweichungen wahrscheinlich auf die Rauigkeit der

Oberflächen zurückzuführen, welche einen großen Einfluss auf den Kontaktwinkel hat.^[122] Die Kontaktwinkel der beschichteten Proben sind somit allerdings deutlich höher als reiner Edelstahl, der bei 120 °C für 16 h gelagert wurde ($38,3^\circ \pm 3,6^\circ$), sodass von einer erfolgreichen Beschichtung ausgegangen werden kann.

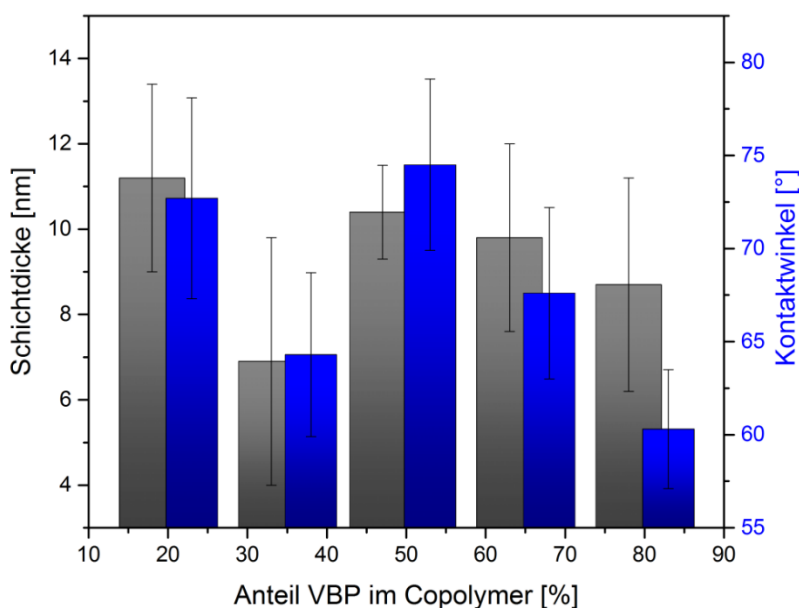


Abbildung 6-13: Schichtdicke (grau) und Kontaktwinkel (blau) von mit P(HV) beschichteter Edelstahlsubstrate. Der VBP-Gehalt der Beschichtungen beträgt 20, 35, 50, 65 und 80%.

Auch bei P(HP) erfolgte die Beschichtung mittels Spray-Coating aus wässriger Lösung. Die Schichtdicken erreichten 5-10 nm bei verschiedenen Zusammensetzungen und liegen somit wie bei P(HV) im Monolayer-Bereich, was bei nicht quervernetzbaaren Polymeren zu erwarten war. Der Kontaktwinkel für P(HP) (50% Hexyl-DMAEMA) liegt mit $57,1^\circ \pm 3,2^\circ$ deutlich über dem Wert von bei 120 °C getemperten Edelstahl von $38,3^\circ \pm 3,6^\circ$, sodass von einer erfolgreichen Anbindung ausgegangen werden kann. Ein Vergleich mit P(HV) beschichtetem Edelstahl (50% Hexyl-DMAEMA) von $74,5^\circ \pm 4,6^\circ$ zeigt, dass der Wert von mit P(HP) beschichteten Proben deutlich geringer ist. Auch der Vergleich mit der gesamten P(HV)-Reihe zeigt, dass eine Beschichtung mit P(HP) hydrophiler ist. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass VBP durch die aromatische Gruppe im Vergleich zu DMMEP, welches das Phosphonat in P(HP) bildet, deutlich hydrophober ist.

P(HPS) wurde ebenfalls mittels Spray-Coating auf vorher 16 h bei 120 °C getemperte Edelstahlplättchen aufgebracht. Auch hier liegt die Schichtdicke mit $9,8 \pm 5,6$ nm wie zu erwarten im Bereich von Monolayern. Der Kontaktwinkel von mit P(HPS) beschichtetem Edelstahl liegt mit $60,6^\circ \pm 5,5^\circ$ ebenfalls deutlich über dem Wert von reinem getempertem Edelstahl ($38,3^\circ \pm 3,6^\circ$). Der Unterschied zu P(HP) auf Edelstahl ($57,1^\circ \pm 3,2^\circ$) ist allerdings nur marginal, zudem überlappen sich die Fehlerintervalle, sodass durch den Kontaktwinkel keine Unterscheidung der beiden Copolymerbeschichtungen möglich ist.

Für die TEMPO-haltigen Polymere wurden jeweils zwei Beschichtungsmethoden getestet und verglichen: Spray-Coating und Spin-Coating. Normalerweise wäre das Spray-Coating für eine gleichmäßige Beschichtung vorzuziehen, da es durch die Rotationsbewegung beim Spin-Coating zu einer radialen Abhängigkeit der Schichtdicke kommt.^[159] Da in dieser Arbeit quadratische Plättchen verwendet werden, käme es beim Spin-Coating zu zusätzlichen Effekten, die durch Spray-Coating umgangen werden können. P(G-N-TV) ist allerdings nicht

in reinem Wasser löslich, was für das Spray-Coating das geeignetste Lösungsmittel darstellt. Um die Polymerbeschichtungen besser vergleichen zu können, wurden beide Polymere zusätzlich durch Spin-Coating aus methanolischer Lösung aufgetragen.

Für P(HT_{ox}V) ergab sich für das Spray-Coating über 3 min bei einem Sprühfluss von 2,1 µl/min eine Schichtdicke von $10,6 \pm 3,5$ nm, was mit der Schichtdicke übereinstimmt, die man auch mit Spin-Coating erhält ($10,5 \pm 1,6$ nm). Diese Schichtdicke liegt im Bereich von Monolayern, was für das Polymer zu erwarten war, da es keine Möglichkeit zur Quervernetzung gibt. Die Kontaktwinkel betragen für die mittels Spray-Coating erhaltenen Proben $57,9 \pm 2,0^\circ$, während die mittels Spin-Coating erhaltenen Proben einen Kontaktwinkel von $62,1 \pm 4,1^\circ$ aufweisen. Damit stimmen im Rahmen des Fehlers nicht nur die Schichtdicken für beide Beschichtungsmethoden überein, sondern auch die Kontaktwinkel, wodurch von identischen Schichten unabhängig von der Beschichtungsmethode ausgegangen werden kann.

Da die Löslichkeit von P(G-N-TV) in Wasser gering ist, wurde dieses Polymer im Gegensatz zu P(HT_{ox}V) für das Spray-Coating in einem 1:1 Methanol-Wasser-Gemisch statt in reinem Wasser gelöst. Auch für P(G-N-TV) sind die Schichtdicken für Spin- und Spray-Coating vergleichbar, liegen aber mit $49,4 \pm 8,9$ nm für das Spin-Coating und $59,1 \pm 16,6$ nm für das Spray-Coating deutlich über dem Bereich für Monolayer. Über UV-Vis-Spektrometrie konnte wie oben bereits beschrieben gezeigt werden, dass alle GMA-Gruppen im Polymer mit TEMPO-4-amin umgesetzt wurden, sodass die GMA-Gruppen nicht zur Quervernetzung beitragen. Da es bei der Öffnung der Epoxidgruppe zur Bildung einer Hydroxylgruppe kommt und zusätzlich ein sekundäres Amin vorliegt, kann davon ausgegangen werden, dass es während des Aufenthalts bei 120 °C für 16 h zur Anbindung der Phosphonate an die Edelstahloberfläche gleichzeitig zu einer Quervernetzung kam. Hierbei könnte sowohl die Hydroxylgruppe als auch die Amin-Gruppe mit einer Estergruppe reagiert haben, wobei es zu einer Umesterung oder zu einer Amidbildung kommen könnte. Die Kontaktwinkel betragen für das Spray-Coating $51,6 \pm 2,6^\circ$ und für das Spin-Coating $56,5 \pm 2,5^\circ$, was wie beim P(HT_{ox}V) auf eine von der Beschichtungsart unabhängige Beschichtung spricht. Da P(G-N-TV) im Gegensatz zu P(HT_{ox}V) allerdings nicht wasserlöslich ist, sollte aus gesundheitlichen Gründen für P(G-N-TV) das Spin-Coating als Beschichtungsmethode gewählt werden, da es beim Spray-Coating zu einer feinen Nebelbildung kommt, der bei methanolhaltigen Lösungsmitteln deutlich toxischer ist als bei reinem Wasser.

Die Stabilität der Polymerbeschichtungen wurde durch Lagerung in phosphatgepufferter Salzlösung (PBS) bei einem pH-Wert von 7,4 und 37 °C über vier Wochen untersucht. Hierfür wurde zu verschiedenen Zeiten die verbliebene Schichtdicke untersucht. Die phosphonathaltigen Schichten mit P(HV) (35% VBP), P(HV) (35% VBP) und P(HT_{ox}V) wiesen hierbei ein vergleichbares Verhalten auf: Innerhalb der ersten zwei Tage nahm die Schichtdicke um etwa 2-3 nm ab, danach blieb die Schichtdicke mindestens einen Monat konstant. Dies ist auf die stabile kovalente Anbindung der Polymere zurückzuführen. Die anfängliche geringe Abnahme der Schichten ist möglicherweise auf eine Umlagerung der Polymerketten in PBS zurückzuführen. Bei den relativ dicken P(G-N-TV)-Schichten von 50-60 nm konnten bei der Lagerung in PBS zwar ebenfalls Änderungen im Bereich weniger Nanometer beobachtet werden, diese waren allerdings aufgrund der hohen Standardabweichungen von 9-17 nm nicht signifikant.

Die phosphonsäurehaltigen P(HPS)-Schichten zeigten in PBS bei einem pH-Wert von 7,4 und 37 °C ein anderes Verhalten: die Schichtdicken nahmen innerhalb eines Monats kontinuierlich zu. Das Wachstum der Schichtdicke lag hierbei bei 2-6 nm, sodass immer noch von stabilen Schichten gesprochen werden kann. Da nicht alle Säuregruppen an Edelstahl angebunden vorliegen, kann dieses Verhalten darauf zurückzuführen sein, dass die Polymerschicht Wasser aufgenommen hat und infolgedessen eine Quellung stattgefunden hat, was in einer Zunahme der Schichtdicke resultierte.

Alle untersuchten phosphorhaltigen Copolymere konnten mittels Spin- bzw. Spray-Coating erfolgreich auf Edelstahl aufgebracht werden, was mittels Ellipsometrie und Kontaktwinkelmessungen bestätigt werden konnte. Abgesehen von P(G-N-TV), welches über die sekundäre Amin- oder die Hydroxygruppe quervernetzen kann, lagen die beobachteten Schichtdicken in der Größenordnung von Monolayern. Ellipsometrische Langzeitmessungen der in PBS gelagerten Substrate zeigten, dass alle Schichten über mindestens einen Monat in PBS stabil sind, wobei die Schichtdicke von phosphonathaltigen Beschichtungen in den ersten zwei Tagen um 2-3 nm abnimmt, während die Schichtdicke des Polymers mit den Phosphonsäuren P(HPS) innerhalb der untersuchten Zeit kontinuierlich um wenige Nanometer zunahm. Aus diesem Grund wurden alle Copolymersysteme auch elektrochemisch charakterisiert.

6.3 Elektrochemische Messungen von mit phosphonathaltigen Polymeren beschichtetem Edelstahlelektroden

Allgemein ist Edelstahl als Anodenmaterial in MFCs sehr umstritten. So ist die Oxidschicht des Edelstahls z.B. ein n-dotierter Halbleiter, was sich negativ auf anodische Prozesse auswirkt. Dafür weist Edelstahl andere Eigenschaften wie beispielsweise eine hohe mechanische Stabilität und eine gute Bearbeitbarkeit auf,^[160] die es als Anodenmaterial in MFCs interessant machen. Im direkten Vergleich zwischen Grafit und Edelstahl als Anodenmaterial weist Grafit höhere Stromdichten auf, die außerdem schneller erreicht werden, dafür zeigt Edelstahl eine höhere Langzeitstabilität.^[161] Durch verschiedene Modifikationen von Edelstahl, wie die Behandlung mit Schwefelsäure,^[14] verschiedenen Carbonnanopartikeln^[59] oder mit Butanflammen,^[53] konnte die Leistungsfähigkeit von Anoden aus Edelstahl in MFCs gesteigert werden. Beispielsweise verwendeten PENG et al. Edelstahl zwar aufgrund seiner guten Leitfähigkeit und konnten durch Säurebehandlung auch eine Steigerung der Stromdichte erreichen, diese blieb allerdings mit 0,161 mA/cm² deutlich hinter den mit Ruß funktionalisierten Edelstahlnetzen, die Stromdichten von bis zu 1,91 mA/cm² erreichten.^[61] Ob phosphonathaltige Copolymerbeschichtungen ebenfalls einen positiven Effekt auf die Leistung von MFCs haben, soll in diesem Kapitel untersucht werden.

6.3.1 CVs phosphonathaltiger Beschichtungen auf Edelstahl

Um die Leistung von MFCs bestimmen zu können, wird in dieser Arbeit die Stromstärke in Ampere in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen, man spricht von Chronoamperometrie. Die Zugabe der Nährstoffe erfolgt batchweise, sodass sich die Stromstärke zyklusabhängig verhält. Um valide Aussagen treffen zu können, ist es nötig, mehrere Zyklen aufzunehmen. Dies kann u.U. Messzeiten von bis zu zwei Monaten bedeuten. Um schnellere Prognosen bezüglich der Eignung eines Anodensystems in MFCs treffen zu können, entwickelte

M. RÖHE im Rahmen seiner Masterarbeit eine biomimetische Methode, mit der es möglich ist, die Leistungen von MFCs in chronoamperometrischen Messungen durch kurze CV-Messungen vorhersagen zu können. Hierbei hat sich Riboflavin als die geeignetste Modellschubstanz ergeben.^[162] Riboflavin ist ein redoxaktiver Mediator, der beim Elektronentransfer einiger Bakterien relevant ist.^[163] Durch CVs kann die Wechselwirkung des Riboflavins mit der Elektrodenoberfläche abgebildet werden. Eine gute Wechselwirkung, welche sich durch ausgeprägte Redoxpeaks kennzeichnet, konnte somit bei Materialien wie Kupfer und Grafit nachgewiesen werden,^[162] die sich auch im Chronoamperogramm (CA) bereits als sehr gute Elektrodenmaterialien herausgestellt haben.^[19]

Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse der abiotischen Vortests mit Riboflavin für reinen Edelstahl zu diversen Stadien der Oxidschichtausbildung sind in Abbildung 6-14 dargestellt. Verglichen wird frisch polierter Edelstahl, mehrere Tage gelagerter Edelstahl und Edelstahl, der nach mehrtägiger Lagerung mit 1 M Schwefelsäure behandelt wurde. Zu sehen ist, dass nur frisch polierter Edelstahl, bei dem sich die Oxidschicht wahrscheinlich noch nicht vollständig ausgebildet hat, erkennbare Redoxpeaks (Oxidationspeaks: -0,535 V und -0,287 V, Reduktionspeak: -0,492 V) ausbildet. Bereits nach einigen Tagen hat sich eine Oxidationsschicht ausgebildet, die isolierend wirkt. Dieses Verhalten ist auch nicht durch eine einstündige Lagerung in 1 M Schwefelsäure umzukehren, die isolierende Wirkung bleibt bestehen.

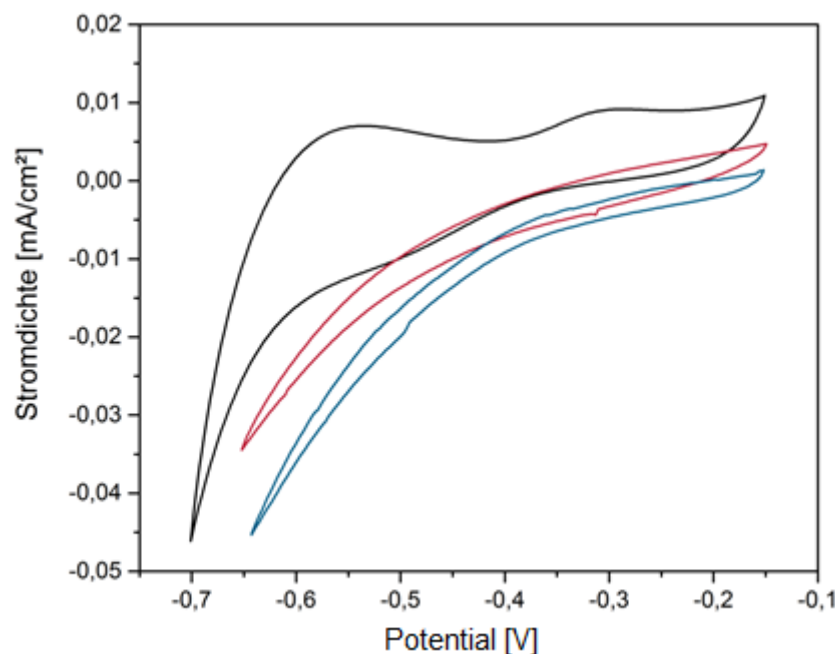


Abbildung 6-14: Zyklovoltammogramm von frisch poliertem Edelstahl (schwarz), mehrere Tage gelagerten poliertem Edelstahl (blau) und mit 1 M H₂SO₄ behandeltem Edelstahl (rot) bei pH 6,20 mit 0,1 M Riboflavin.

Die Ergebnisse der abiotischen Vortests mit Riboflavin für reinen frisch polierten Edelstahl und für mit P(HV), P(HP) und P(HPS) (jeweils 50% Hexyl-DMAEMA) beschichteten Edelstahl sind in Abbildung 6-15 dargestellt. Zu sehen ist, dass nach der Lagerung bei 120 °C und der nachfolgenden Beschichtung mit P(HV), P(HP) oder P(HPS) die beiden klar erkennbaren Oxidationspeaks (-0,535 V und -0,287 V) und der Reduktionspeak (-0,492 V) des frisch polierten Edelstahls verschwinden. Dies deutet darauf hin, dass die Polymere isolierende Eigenschaften haben. Da die Polymere für die Anbindung einer Oxidschicht

benötigen, was durch die Lagerung bei 120 °C gewährleistet wurde, stellen die Polymerbeschichtungen somit keine Verbesserung der Leitfähigkeit dar. Dies war für diese Systeme zu erwarten, da keine redoxaktiven Gruppen vorliegen. Die Kurvenverläufe für P(HV) und P(HP) sind hierbei nahezu identisch. Die mit P(HPS) beschichtete Probe weist hingegen eine geringere Steigung der Kurve auf, was auf einen geringeren Widerstand hinweist.

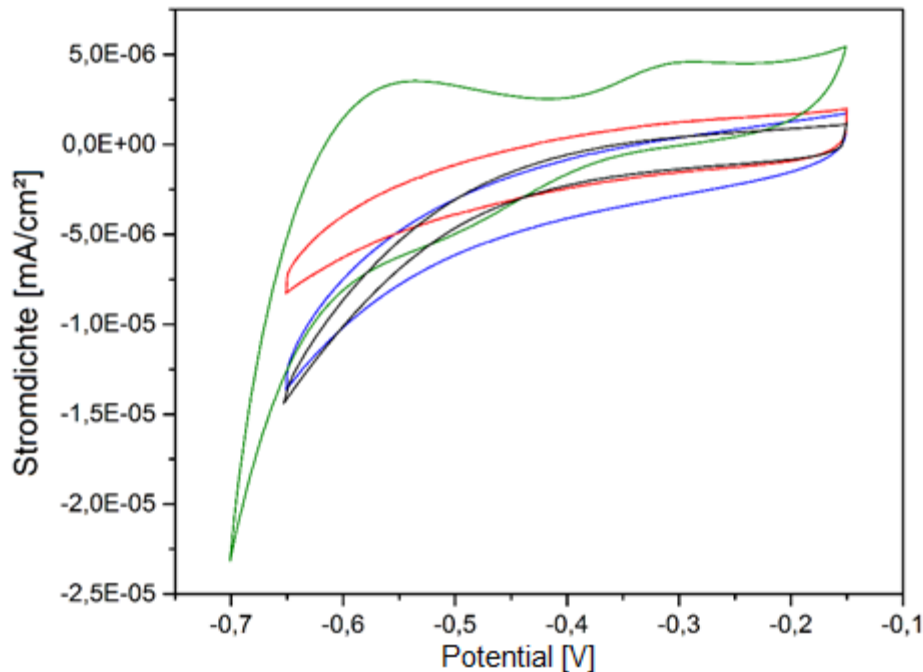


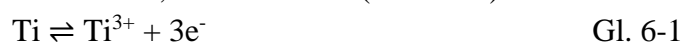
Abbildung 6-15: Zyklovoltammogramm von frisch poliertem Edelstahl (grün) und mit P(HV) (blau), P(HP) (schwarz) und P(HPS) (rot) beschichteten Edelstahl in PBS bei pH 6,20 mit 0,1 M Riboflavin.

Das Fehlen jeglicher Redoxpeaks ist hierbei kein Ausschlusskriterium der verwendeten Beschichtungen für eine Verwendung als Anode. Die quartären Ammoniumgruppen sollen primär den initialen Bewuchs fördern. Außerdem sind die Beschichtungen sehr dünn, sodass Elektronen theoretisch auch durch die Beschichtung tunneln könnten.

Nach den Vortests mit Riboflavin wurden die Proben im Ultraschallbad gewaschen und ellipsometrisch untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass sich die phosphonathaltigen Polymerbeschichtungen P(HV) und P(HP) vollständig lösen, da mittels Ellipsometrie nur noch Schichtdicken von unter 1 nm gemessen wurden. Die P(HPS)-Schichten blieben hingegen stabil, die mittels Ellipsometrie ermittelten Schichtdicken waren vor und nach den CVs identisch. Für die unterschiedlichen Schichtstabilitäten gibt es verschiedene mögliche Erklärungen. Zum einen ist die Stabilität der Phosphonatbeschichtungen auch von der Stabilität der Oxidschicht abhängig,^[90] welche sich unter anaeroben Bedingungen auflöst^[6], sodass eine Beschichtung die Edelstahloberfläche vollständig abschirmen müsste. Auch eine destabilisierende Wechselwirkung der Schichten mit dem Riboflavin kann nicht ausgeschlossen werden. Eine weitere mögliche Erklärung liefert ggf. die Anbindung. Unter Annahme des nach GUERRERO et al.^[85] vorgeschlagenen Mechanismus wäre die chemische Bindung von Phosphonaten bzw. Phosphonsäuren auf oxidischen Oberflächen nicht unterscheidbar. Der Unterschied läge bei der Anbindung selbst: Während bei der Anbindung der Phosphonsäuren Wasser abgespalten wird, werden bei den Phosphonatestern Alkohole abgespalten. Da die Abspaltung von Hydroxid im Gegensatz zur Abspaltung von Ethanolat

thermodynamisch begünstigt ist, liegen bei P(HPS) vermutlich mehr Ankerpunkte an der Oberfläche vor als bei den phosphonathaltigen Copolymeren. Mehr Ankerpunkte würden die Oxidschicht vermutlich besser abschirmen, was die erhöhte Stabilität der phosphonsäurehaltigen Schichten erklären würde. Die höhere Stabilität von Phosphonsäuren im Vergleich zu Phosphonaten konnte bereits von BRESSY-BRONDINO et al. gezeigt werden, die Beschichtungen von organischen Phosphonsäuren bzw. Phosphonaten mit Poly(vinylidenfluorid) als Korrosionsschutz für Edelstahl getestet haben.^[164]

Da phosphonathaltige Beschichtungen auf Titan als sehr stabil gelten,^[165] ist der elektrochemische Vergleich der beiden beschichteten Materialien von Interesse, um herauszufinden, ob phosphonathaltige Beschichtungen für MFCs auf Titan von Interesse sind. Die Schichtdicken von P(HP) mit 50% Hexyl-DMAEMA auf Titan zeigten Schichtdicken von $6,5 \pm 1,5$ nm und einem Kontaktwinkel von $60,2 \pm 2,5^\circ$. Diese Werte sind mit denen auf Edelstahl erhaltenen Werten von $5,0 \pm 2,5$ nm und $57,1 \pm 3,2^\circ$ vergleichbar. Strukturelle Unterschiede sind von daher nicht zu erwarten. Allerdings weisen Edelstahl und Titan deutlich verschiedene Standardpotentiale auf. So ist Eisen(III) bei einem Potential von 0,55 V zu Eisen(II) reduziert, welches unterhalb von -0,65 V zu elementarem Eisen reduziert werden kann. Edelstahl weist zwar direkt an der Oberfläche vermehrt Chromionen im Vergleich zum Durchschnitt auf,^[166] allerdings wird Chrom(III) erst unterhalb von -0,98 V reduziert, sodass Chrom keinen Einfluss auf die Ablösung der Schichten haben sollte. Im Vergleich dazu wird Titan erst bei sehr niedrigen Potentialen von unter -1,42 V reduziert (s. Gl. 6-1):



Es ist somit anzunehmen, dass die Fe-O-P-Bindung elektrochemisch schwächer ist als die Ti-O-P-Bindung. Das Zyklovoltammogramm mit Riboflavin als Modellschicht zeigt für mit Phosphonaten beschichteten Edelstahl bei -0,36 V einen reduktiven Peak in den ersten Zyklen, der mit zunehmender Zykluszahl schwächer wird und später vollständig verschwindet. Ein CV mit Riboflavin unter gleichen Bedingungen allerdings von -0,5 bis +0,3 V zeigt einen vollständigen Redoxpeak bei $-0,204 \pm 0,003$ V (s. Abbildung 6-16). Auch in diesem Potentialbereich verschwindet dieser Peak mit zunehmender Zykluszahl, wobei der oxidative Peak generell schwächer ausgeprägt ist als der reduktive. Dies deutet auf eine zunehmende Ablösung der Phosphonate hin, die durch die nur teilweise erneute Anbindung im oxidativen Teil nicht verhindert werden kann. Die chronoamperometrischen Messungen werden bei -0,2 V durchgeführt, um die Polymere vor Oxidation zu schützen. Dies entspricht allerdings genau dem Potential des Redoxpeaks, sodass ein Ablösen der Polymerschichten im Chronoamperogramm wahrscheinlich ist. Für Titan zeigt das Zyklovoltammogramm in dem Bereich von -0,65 V bis -0,25 V weder reduktive noch oxidative Peaks, was sich auch mit zunehmender Zykluszahl nicht ändert (s. Abbildung 6-16). Dies bestätigt, dass die Fe-O-P-Bindung elektrochemisch schwächer ist als die Ti-O-P-Bindung.

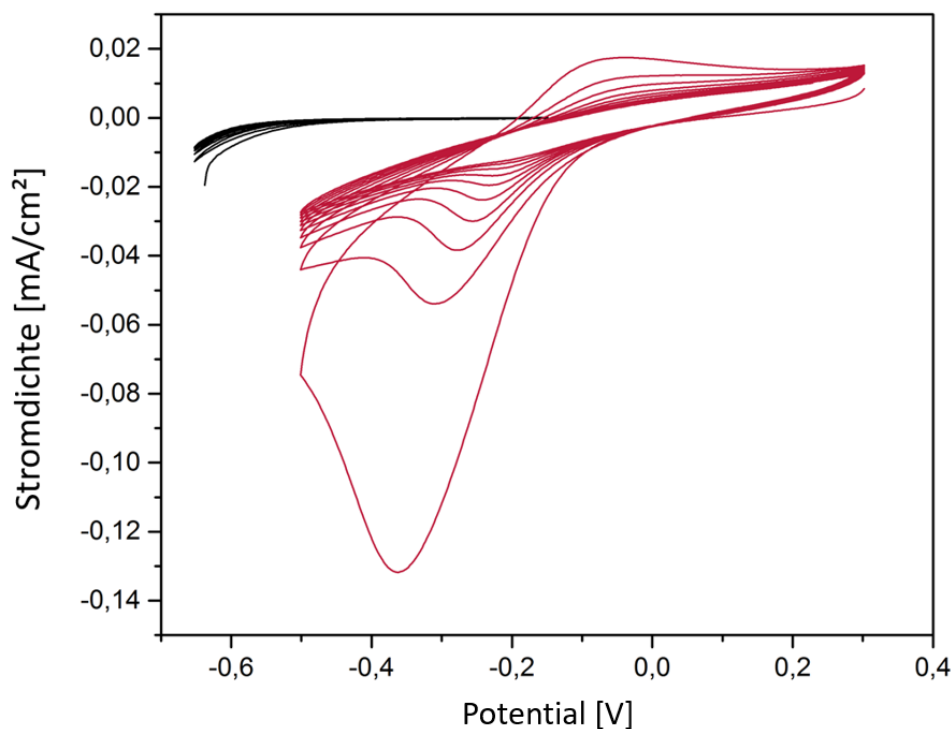


Abbildung 6-16: Zyklovoltammogramm von mit P(HV) beschichteten Edelstahl (rot) bzw. mit P(HV) beschichtetem Titan (schwarz) in PBS bei pH 6,20 mit 0,1 M Riboflavin.

Für TEMPO-haltige Beschichtungen wurde im Vortest mit Riboflavin das typische Verhalten eines Isolators beobachtet, d.h. es werden gar keine Elektronen übertragen. Exemplarisch ist das CV für mit P(G-N-TV) beschichtetem Edelstahl im Vergleich mit frisch poliertem Edelstahl in Abbildung 6-17 dargestellt. Zwar sind bei den CVs von mit P(HV), P(HP) und P(HPS) beschichtetem Edelstahl ebenfalls keine Redoxpeaks zu sehen, dafür gibt es zwei wesentliche Unterschiede. Erstens ist bei den CVs von mit P(HV), P(HP) und P(HPS) beschichtetem Edelstahl eine leichte Steigung mit zunehmender Spannung zu beobachten, was auf einen Widerstand durch die Beschichtung hindeutet, während Elektronen aber immer noch übertragen werden. Zweitens überschneiden sich die oxidativen und reduktiven Sweep der CVs von mit P(HV), P(HP) und P(HPS) beschichtetem Edelstahl, d.h. es liegen kapazitive Ströme vor. Der Kurvenverlauf von mit P(G-N-TV) beschichtetem Edelstahl deutet auf eine vollständig ausbleibende Interaktion des Riboflavins mit der Oberfläche. Da es sich bei Riboflavin um eine Modellschubstanz für *G. sulfurreducens* im CA handelt, kann davon ausgegangen werden, dass die Ströme für mit P(G-N-TV) beschichteten Edelstahlanoden im CA gegen Null tendieren werden.

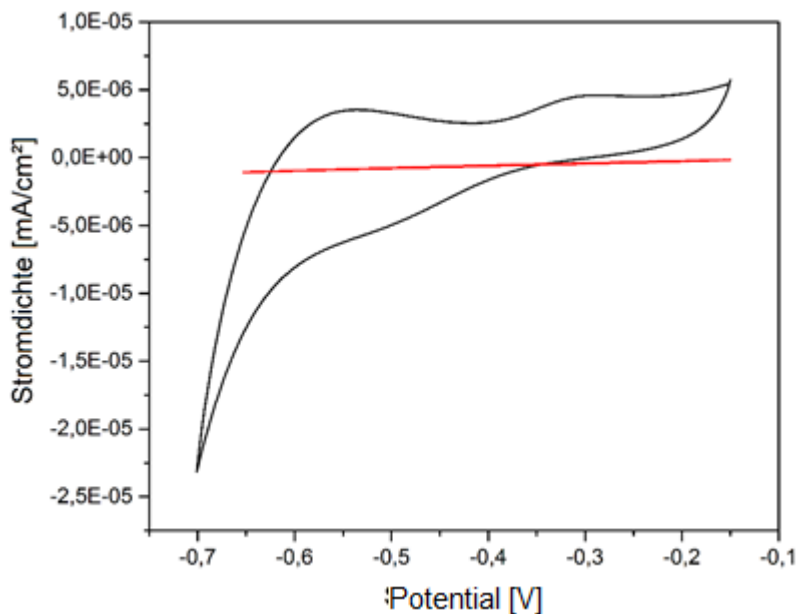


Abbildung 6-17: Zyklovoltammogramm von frisch poliertem Edelstahl (schwarz) und mit P(G-N-TV) (rot) beschichteten Edelstahl in PBS bei pH 6,20 mit 0,1 M Riboflavin.

Die nach dem Vortest gemessene Schichtdicke der TEMPO-haltigen Beschichtungen stimmte im Gegensatz zu den bisher getesteten phosphonathaltigen Beschichtungen mit den anfänglichen Schichtdicken überein. Dies lässt vermuten, dass die TEMPO-Gruppe jeden Elektronentransfer vom Riboflavin unterbindet, wodurch die Phosphonatgruppen nicht angegriffen und chemisch an die Oberfläche gebunden bleiben. Dies lässt sich damit bestätigen, dass im CV auch in den ersten Zyklen keinerlei Peaks zu sehen sind, die auf eine Ablösung der Phosphonatgruppen hindeuten, wie sie für P(HP) beschichteten Edelstahl beobachtet wurden. Somit sind Phosphonate als Anker auf Edelstahl in MFCs bei niedrigen Potentialen nicht gänzlich ungeeignet, es kommt auch auf die Wahl des Comonomers an. So synthetisierte und untersuchte E. VOGLER im Rahmen seiner Masterarbeit das Comonomer Poly(DMMEP-co-VFc) mit Ferrocen als redoxaktiver Einheit als Beschichtung auf Edelstahl. Hierbei konnte er mittels Ellipsometrie und Kontaktwinkelmessungen erfolgreiche Beschichtungen im Rahmen von wenigen Nanometern nachweisen. Genau wie die in dieser Arbeit untersuchten phosphonathaltigen Beschichtungen ohne TEMPO lösten sich die Beschichtungen mit Poly(DMMEP-co-VFc) ebenfalls unter Anlegen einer externen Spannung, was E. VOGLER durch Ellipsometrie nachweisen konnte.^[167]

6.3.2 Chronoamperometrische Messungen phosphonathaltiger Beschichtungen auf Edelstahl

Generell liefert Edelstahl als Anodenmaterial in MFCs gute Ergebnisse. BAUDLER et al. konnten beispielsweise zeigen, dass mit reinem Edelstahl Stromdichten bis zu $674 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ erreichbar sind.^[19] Da die Oxidschicht, die für die Anbindung der Copolymere benötigt wird, für den Elektronentransfer eher hinderlich ist, wurden zunächst reine Edelstahlproben chronoamperometrisch bei -0,2 V vs. Ag/AgCl mit künstlichem Abwasser (Zusammensetzung s. Tabelle 10-2) in einer Teflonzelle untersucht (s. Abbildung 6-18). Hierbei wurde polierter Edelstahl ohne weitere Vorbehandlung, 16 h bei 120 °C getemperter Edelstahl mit einer gut ausgebildeten Oxidschicht und mit 1 M H_2SO_4 vorbehandelter Edelstahl, der durch die Vorbehandlung aufgeraut und seiner Oxidschicht entledigt wurde, untersucht. Durch die

Vorbehandlung von Edelstahlnetzen des gleichen Legierungstyps des in dieser Arbeit verwendeten Edelstahls für 24 h mit 1 M H_2SO_4 konnten ZHENG et al. eine erhebliche Steigerung der Stromdichte beobachten.^[14] PENG et al. konnten sogar durch eine kürzere Lagerung in 1 M H_2SO_4 von nur 4 h eine Steigerung für Edelstahlnetze bewirken,^[61] weswegen in dieser Arbeit ebenfalls nur eine Lagerung von 4 h gewählt wurde. Wie Abbildung 6-18 zu entnehmen ist, ist auch für polierten Edelstahl durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure ein positiver Effekt zu erkennen. Dieser ist hier, anstatt in einer deutlichen Verbesserung in der maximalen Stromdichte, in den länger konstant gehaltenen Werten der Stromdichte zu erkennen. Dies hat wiederum einen positiven Effekt auf die Coulombeffizienz, die beim mit Säure vorbehandelten Edelstahl bei 6-8% liegen. Die Coulombeffizienzen von unbehandelten bzw. getemperten Edelstahl sind beide unter 1%. Normalerweise weisen *G. sulfurreducens* eine markante orange Farbe auf, sodass der Biofilm mit bloßem Auge erkennbar sein müsste. Auf den hier untersuchten Edelstahlelektroden waren aber nur vereinzelte orange Punkte mit bloßem Auge erkennbar, sodass davon ausgegangen werden kann, dass der Mangel an elektrochemisch aktiven Bakterien an der Elektrode für die geringen Stromdichten verantwortlich ist. Auch die generellen Kurvenverläufe der CAs von unbehandeltem und getempertem Edelstahl sind mit einer kontinuierlichen Abnahme der Stromdichte vergleichbar. Die höhere Coulombeffizienz des säurebehandelten Edelstahls ist vermutlich auf die erhöhte Oberflächenrauigkeit und das Ablösen der isolierenden Oxidschicht zurückzuführen, was bei der Behandlung von Edelstahl mit Schwefelsäure stattfindet.^[14]

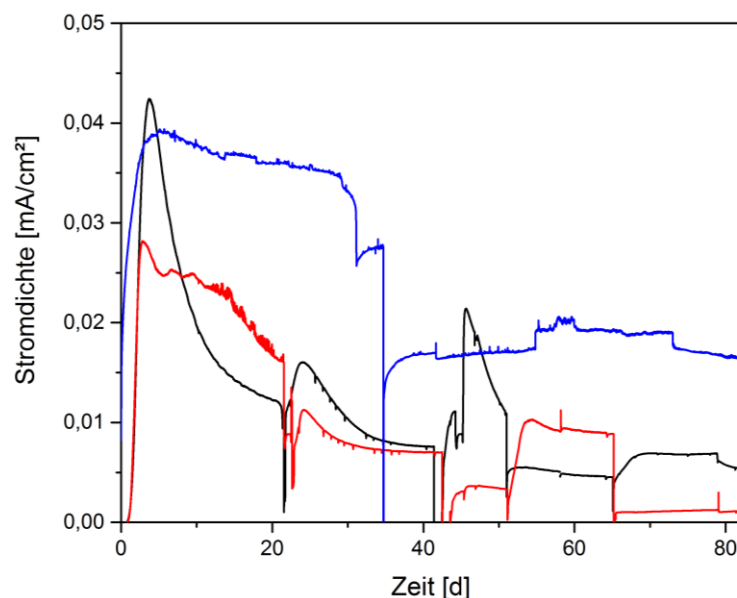


Abbildung 6-18: CA Edelstahl: 16h 120 °C getempert (rot), unbehandelt (schwarz), mit 1M H_2SO_4 (blau) vorbehandelt.

Nichtsdestotrotz bleiben die in dieser Arbeit beobachteten Stromdichten für alle reinen Edelstahltypen mit maximal $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ deutlich hinter den von BAUDLER et al. beobachteten Stromdichten von $674 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ für reinen Edelstahl zurück.^[19] Da sowohl in dieser Arbeit als auch bei BAUDLER et al. die gleiche Chrom-Nickel-Stahl-Legierung und die gleichen Bakterienstämme verwendet wurden, muss der Unterschied auf etwas Anderes zurückzuführen sein. Der einzige Unterschied der beiden Arbeiten liegt in der Vorbehandlung des

Edelstahl: in dieser Arbeit wurde der Edelstahl poliert und vor der Beschichtung 16 h bei 120 °C im Ofen gelagert um eine konstante Oxidschicht von $3,0 \pm 0,5$ nm aufzubauen. Bei BAUDLER et al. wurde der Edelstahl hingegen ohne weitere Vorbehandlung direkt verwendet.^[19] Da die Struktur der Oberfläche einen starken Einfluss auf die Leistung einer MFC hat,^[34] kann dies die Grundlage der stark unterschiedlichen Leistung sein.

Des Weiteren haben BAUDLER et al. einen anderen Zellaufbau verwendet: Es wurde ein Stehkolben mit 250 ml Volumen verwendet, die Oberfläche der Arbeitselektrode betrug 1,5 cm² und die Elektroden befanden sich in der Mitte des Kolbens (s. Abbildung 6-19 oben). In dieser Arbeit wurde eine Teflonzelle mit 80 ml Volumen verwendet und die Arbeitselektroden (0,5 cm²) befanden sich an der Seite der Zelle (s. Abbildung 6-19 unten). Warum die Leistungen der MFCs von BAUDLER et al. allerdings so viel höher liegen, als in dieser Arbeit beobachtet, konnte nicht vollständig geklärt werden, da der Fokus dieser Arbeit auf der Untersuchung polymerbeschichteter Elektroden lag.

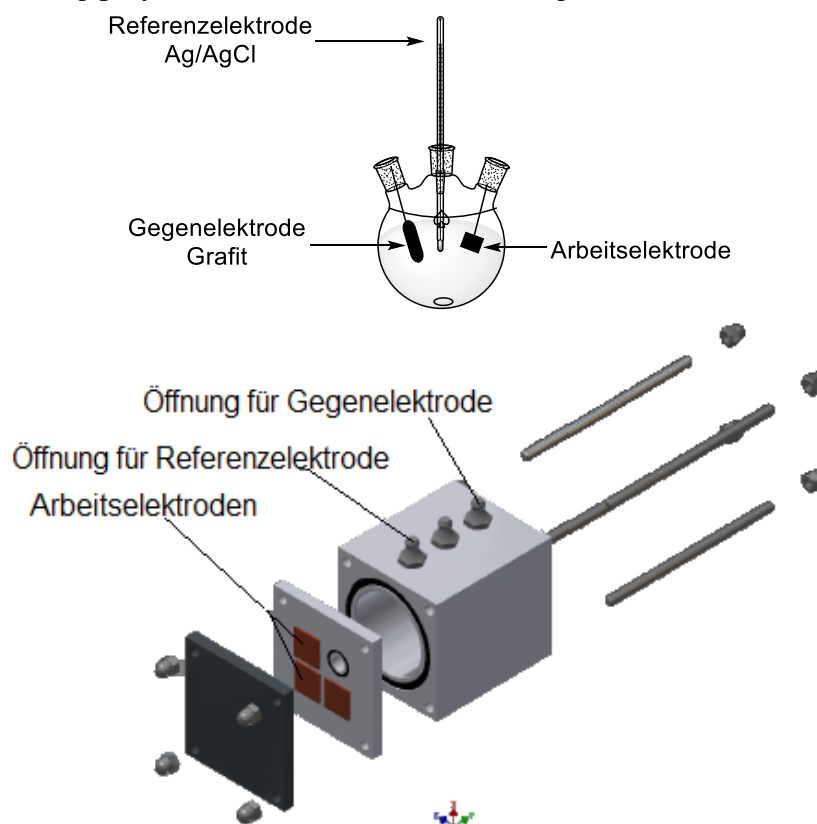


Abbildung 6-19: Oben: schematische Darstellung, der von BAUDLER et al. verwendeten Messzelle; unten: schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Messzelle an einem Beispiel mit vier Arbeitselektroden.

Als nächstes wurde der Einfluss der Copolymerbeschichtungen auf die Leistung der MFCs untersucht. Wie in Kapitel 6.3.1 gezeigt werden konnte, zeigen phosphonathaltige Beschichtungen ohne TEMPO-Einheiten auf Edelstahl einen Redoxpeak bei -0,204 V. Dieses Potential liegt geringfügig unterhalb des im Chronoamperogramm (CA) angelegten Potentials von -0,2 V, sodass die Schichten im CA gradeso noch stabil sein könnten. Aus diesem Grunde wurden die beschriebenen phosphonathaltigen Copolymerbeschichtungen auch chronoamperometrisch untersucht. Die Schichten der Copolymere mit Phosphonsäuren sind auch nach dem CV ellipsometrisch nachweisbar, weswegen diese Schichten vielversprechender für die Anwendung im Chronoamperogramm (CA) sind.

Für die einzelnen Polymerbeschichtungen wurden jeweils zwei Proben pro Beschichtung (P(HV), P(HP) und P(HPS) je 50% Hexyl-DMAEMA) chronoamperometrisch bei -0,2 V vs. Ag/AgCl mit künstlichem Abwasser (Zusammensetzung s. Tabelle 10-2) vermessen. Die Ergebnisse sind exemplarisch für je eine Beschichtung der untersuchten Copolymere in Abbildung 6-20 dargestellt. Zu sehen ist, dass alle Polymerbeschichtungen nur zu niedrigen Stromdichten von maximal etwa 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ führen. Des Weiteren konnte auch mikroskopisch kaum Biofilm auf der Oberfläche beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung wäre der Eintrag von Sauerstoff ins System, da es sich bei *G. sulfurreducens* um anaerobe Bakterien handelt, die bei zu hohem Sauerstoffgehalt nicht überleben können.^[6] Um auszuschließen, dass die geringe Stromproduktion an einem ungesunden Biofilm oder dem Eintrag von Sauerstoff in das System lag, wurde für die Probe P(HV) nach acht Tagen, für P(HP) und P(HPS) (je 50% Hexyl-DMAEMA) nach 18 Tagen erneut inokuliert. Auch nach erneuter Inokulation konnte kein signifikanter Anstieg der Stromdichte beobachtet werden, weswegen der Versuch abgebrochen wurde. Da es bei den Versuchen mit P(HP) und P(HPS) aufgrund diverser Stromausfälle zu starken Schwankungen kam, wurden diese Versuche länger betrieben als die mit P(HV) beschichtete Proben. Die Coulombeffizienzen der getesteten Systeme lagen allesamt unter 1% und sind somit mit den Ergebnissen von unbehandeltem bzw. getempertem Edelstahl vergleichbar. Ein Zusammenhang mit den CVs (s. Abbildung 6-15) kann somit nicht hergestellt werden, da im CV von reinem Edelstahl im Vergleich zu den beschichteten Varianten deutlich redoxaktive Peaks zu erkennen sind, die auf eine Wechselwirkung des Riboflavins mit der Elektrode hinweisen. Eine deutliche Wechselwirkung der elektroaktiven Bakterien mit den Elektroden, die sich in den Stromstärken wiederfinden müsste, ist mittels Chronoamperometrie weder für reinen Edelstahl (s. Abbildung 6-18) noch für die beschichteten Varianten (s. Abbildung 6-20) zu erkennen, da Stromdichten von etwa 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ vernachlässigbar klein sind.

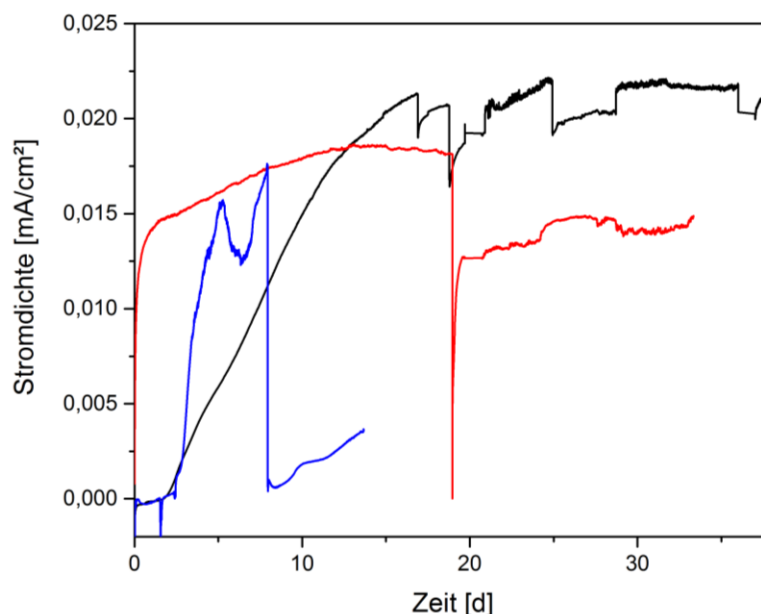


Abbildung 6-20: Chronoamperogramm von P(HV) (blau), P(HP) (schwarz) und P(HPS) (rot), Anteil an Hexyl-DMAEMA: jeweils 50%.

Nach dem CA wurden die Proben im Ultraschallbad mit Wasser gereinigt und anschließend die verbliebene Schichtdicke ellipsometrisch bestimmt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass sich die Schichten der phosphonathaltigen Copolymere vollständig gelöst haben, was

bereits bei den zykelvoltammetrischen Messungen vorhergesagt wurde. Im Gegensatz zu den phosphonathaltigen Schichten weisen die mit P(HPS) beschichteten Edelstahlelektroden auch nach dem CA die gleiche Schichtdicke auf wie vor dem CA. Da sich die phosphonathaltigen Schichten lösen, bleibt nur noch reiner getemperter Edelstahl zurück, was die vergleichbaren Leistungen im CA erklärt. Da die phosphonsäurehaltige Beschichtung auch nur eine isolierende Schicht hinzufügt, bei der im CLSM (Konfokalmikroskopie, engl: *Confocal Laser Scanning Microscopy*) keine dickeren Biofilme als bei den anderen bisher untersuchten Edelstahlanoden beobachtet wurden, sind die ebenfalls vergleichbaren Stromdichten damit gut erklärbar. Eine exemplarische Darstellung des Biofilms auf einer mit P(HV) beschichteten Edelstahlanode in einer seitlichen Aufnahme und einer Draufsicht ist Abbildung 6-21 oben und unten zu entnehmen, wobei ein Teil des Biofilms mit einem Skalpell entfernt wurde. Zu sehen ist in Abbildung 6-21 oben, dass die Oberfläche eine annähernd gerade Linie darstellt, sodass zwischen Biofilm und von Biofilm befreiter Oberfläche kein Unterschied zu sehen ist. Eine Biofilmdicke kann somit nicht bestimmt werden. In der Draufsicht in Abbildung 6-21 unten ist allerdings deutlich der Unterschied zwischen der reinen Edelstahloberfläche unten rechts und dem restlichen Biofilm zu sehen, sodass der Biofilm nur wenige μm dick sein kann. Der sehr dünne Biofilm erklärt auch die nur geringen Ströme im CA.

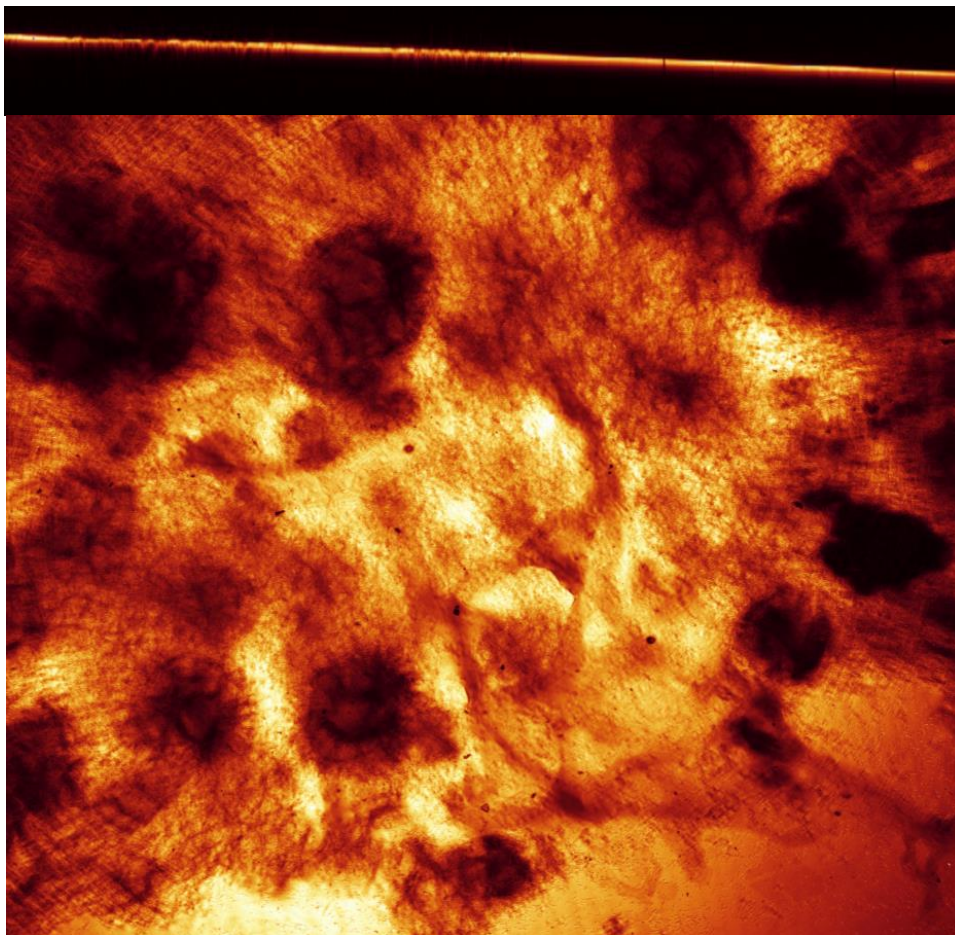


Abbildung 6-21: CLSM-Aufnahme einer mit P(HV) beschichteten Oberfläche nach dem CA von der Seite (oben) und mittels Draufsicht (unten)

Um das Ablösen phosphonathaltiger Beschichtungen zu vermeiden, könnte ein höheres Potential im CA gewählt werden. Ein höheres Potential könnte zudem einen weiteren

positiven Einfluss auf die Biofilmdicke haben. DUMAS et al. konnten beispielsweise zeigen, dass *G. sulfurreducens* in MFCs auf Edelstahlanoden ohne Vorbehandlung erst ab einer angelegten Spannung von 0,2 V einen dicken Biofilm ausbilden und zu hohen Stromdichten führen.^[168] Insgesamt ist der Stoffwechsel von *G. sulfurreducens* bei Potentialen unter 0 V effizienter, sodass das einzelne Bakterium mehr Elektronen an die Anode überträgt, bei ca. +0,2 V wird der Biofilm allerdings mehrere 100 µm dick, sodass die Leistung der MFC insgesamt höher ist.^[169] Edelstahlanoden können allerdings nicht generell nur bei positiven Potentialen genutzt werden, LEDEZMA et al. konnten Edelstahlanoden mit Butanfackeln dahingehend behandeln, dass die MFC schon bei -0,2 V Stromdichten von bis zu 2,7 mA/cm² produziert hat, dessen Leistung mit höherem Potential nicht signifikant höher wurde.^[53]

Um den Einfluss des Potentials auf mit Phosphonaten beschichtete Edelstahlelektroden näher zu untersuchen, wurde die P(HV)-Beschichtung auch bei +0,2 V chronoampemetrisch untersucht. Hierbei konnte allerdings kein Unterschied im Vergleich zu den bei -0,2 V ausgeführten CAs festgestellt werden. Sowohl die maximale Stromdichte mit 20 µA/cm² als auch der sehr dünne Biofilm stellten keine Verbesserung dar. Die Polymerschichten konnten unter diesen Bedingungen allerdings als stabil nachgewiesen werden. Phosphonathaltige Beschichtungen sind somit prinzipiell als Beschichtungsmaterial für Edelstahlanoden in MFCs verwendbar, solange die angelegte Spannung oberhalb des sich bei etwa -0,2 V befindenden Redoxpotentials der phosphonathaltigen Beschichtungen liegt.

6.3.3 Zusammenfassung der elektrochemischen Messungen phosphonathaltiger Beschichtungen auf Edelstahl

Bei allen TEMPO-haltigen Polymeren (P(G-O-TV), P(G-N-TV) und P(HT_{ox}V) verlief die Stromdichte, wie aufgrund der im CV beobachteten ausbleibenden Interaktion von Riboflavin mit der Elektrode erwartet, auf der Nulllinie. Somit kann die Eignung von Riboflavin als Modellschicht für *G. sulfurreducens* in CVs für qualitative Aussagen bestätigt werden, da die fehlende Stromproduktion auf eine fehlende Interaktion der Bakterien mit der Oberfläche hindeutet. Nach Abbruch der chronoamperometrischen Messung konnte auch mittels CLSM keinerlei Biofilm beobachtet werden, was eine fehlende Interaktion der Bakterien mit der mit TEMPO-haltigen Polymeren beschichteten Elektrodenoberfläche bestätigt. Ein negativer Einfluss der TEMPO-Einheit auf die initiale Anlagerung von *Pseudomonas aeruginosa* konnte bereits von FUENTE-NÚÑEZ et al. für Lösungen mit Carboxy-TEMPO beobachtet werden. Bereits bestehende Biofilme wurden zudem aufgelockert.^[170] Dies spricht dafür, dass es sich bei TEMPO-haltigen Beschichtungen um antiadhäsive, wenn nicht gar für *G. sulfurreducens* dominierte Kulturen antimikrobielle Beschichtungen handelt. Da das Ziel dieser Arbeit war, Beschichtungen zu generieren, die das Bakterienwachstum fördern, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, ob die Beschichtung antiadhäsiv oder antimikrobiell wirkt.

Eine Untersuchung der Schichtdicke der TEMPO-haltigen Beschichtungen nach dem CA ergab wie nach dem CV unveränderte Schichtdicken. Es ist denkbar, dass die Edelstahlbeschichtungen mit P(G-N-TV) bzw. P(HT_{ox}V) bei -0,2 V nur deswegen stabil sind, weil keine Elektronen an die Anode übertragen werden können. Denn alle anderen phosphonathaltigen Beschichtungen, bei denen, wenn auch nur ein geringer, Elektronentransfer möglich war, haben sich abgelöst. Ob somit eine für MFCs geeignete

phosphonathaltige Beschichtung, die gleichzeitig einen Elektronentransfer ermöglicht und sich nicht bei negativen Potentialen ablöst, existiert, ist fraglich.

Insgesamt betrachtet bleiben sowohl die mit elektroaktiven Bakterien besiedelten polierten reinen Edelstahlelektroden als auch die beschichteten Proben deutlich hinter der Leistung von mit elektroaktiven Bakterien besiedeltem Graphit- und anderen kohlenstoffhaltigen Elektroden zurück. Prinzipiell gibt es neben Phosphonaten noch eine Vielzahl anderer Möglichkeiten oxidische Oberflächen zu modifizieren: Silane, Carboxylate, Amine sowie Doppel- und Dreifachbindungen sind in der Literatur bekannt. Die Anbindung ist bei all diesen Varianten allerdings schwächer als bei Phosphonsäuren und Phosphonaten,^[90] sodass dreidimensionale Elektroden bei der Verbesserung von Edelstahl als Anodenmaterial vermutlich die bessere Alternative darstellen.^[53] Aus diesem Grund wurde Edelstahl als Anodenmaterial in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt. Stattdessen befassen sich die folgenden Kapitel mit Kupfer als Anodenmaterial.

7 Schwefelhaltige Copolymere

Zur Anbindung auf Kupfer und anderen Edelmetallen, wird eine andere Anbindungschemie als für Edelstahl benötigt. Schwefelhaltige Verbindungen sind als Self assembled Monolayers (SAMs) auf Edelmetallen ausführlich untersucht worden.^[92] Am besten untersucht ist die Anbindung von Thiolen.^[91] Da Thiole als Überträger bei der radikalischen Polymerisation fungieren können,^[171] müssen Thiolgruppen nach der Polymerisation eingeführt werden. M. GRAMS hat im Rahmen ihrer Masterarbeit deswegen in ersten Vorversuchen Poly(AEMA-co-MTEMA) (s. Abbildung 7-1), einem Polymer mit dem Thioether 2-(Methylthio)-ethylmethacrylat (MTEMA), mittels radikalischer Copolymerisation synthetisiert und anschließend auf Kupfer mittels Spin-Coating aufgetragen.^[143] Hierbei konnte eine Abhängigkeit der Schichtdicke von der Polymerkonzentration festgestellt werden, wobei die Schichtdicke zwischen 20 und 100 nm eingestellt werden konnte. Die hohen Schichtdicken sind dabei durch AEMA (2-Aminoethylmethacrylat) möglich, da AEMA nach Abspaltung von HCl ein primäres Amin ist. Das Amin kann bei erhöhter Temperatur mit den Estergruppen reagieren und so Quervernetzungen zu anderen Polymersträngen herstellen, sodass dickere Schichtdicken ermöglicht werden. Bei den chronoamperometrischen Messungen der mit Poly(AEMA-co-MTEMA) beschichteten Kupferelektroden lösten sich allerdings ca. ein Viertel aller Polymerbeschichtungen als Film ab, was auch eine Ablösung des Biofilms zur Folge hatte.^[143] Dies deckt sich mit der Beobachtung von BEECHER, der mit Diphenylsulfiden, welche zu den Thioethern gehören, keine Anbindung auf elementarem Kupfer beobachten konnte.^[97] Allerdings konnten BAKER et al. für Poly(MTEMA-co-VFc) auf Gold nachweisen, dass es auch zu Ablösungen bei einem zu geringen MTEMA-Gehalt kommt,^[36] was ebenfalls eine mögliche Erklärung darstellt. Aufgrund der mangelhaften Stabilität der Schichten mit MTEMA als Thioether, wurde sich in dieser Arbeit nicht weiter mit Polymeren mit Thioethern beschäftigt.

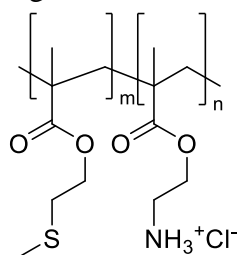


Abbildung 7-1: Strukturformel von Poly(AEMA-co-MTEMA).

Im Gegensatz zu Thioethern, die laut Literatur nur physisorbieren, können Thiole und Disulfide auf Gold chemisorbieren,^[92] sodass eine stabilere Anbindung zu erwarten ist. Da BEECHER mit Diphenyldisulfiden und Phenylthiolen eine Anbindung an Kupfer nachweisen konnte,^[97] sollen in dieser Arbeit Polymere mit diesen funktionellen Gruppen synthetisiert und als Beschichtungsmaterial getestet werden. Als disulfidhaltiges Monomer wurde 2-(Methyldisulfanyl)ethylmethacrylat (MDEMA) gewählt. MDEMA wurde zum einen mit Hexyl-DMAEMA als quartäres Ammoniumsalz zur Verbesserung der mikrobiellen Adhäsion und zum anderen mit Vinylferrocen zur Steigerung des Elektronentransfers copolymerisiert. Als Polymere mit Thiolen wurden zwei Polymere synthetisiert, die in ihrer Wiederholeinheit sowohl Thiole zur Anbindung als auch quartäre Ammoniumsalze zur Verbesserung der mikrobiellen Adhäsion aufweisen. Hierbei wurde jeweils DMAEMA polymerisiert und

anschließend zu verschiedenen quartären Ammoniumsalzen umgesetzt. Die Einführung der Thiolgruppe erfolgte anschließend zum einen über eine Thiol-En-Reaktion und zum anderen über die Entschützung einer Thioacetatgruppe (s. Kapitel 7.1.3).

7.1 Synthese

7.1.1 Poly(hexyl-DMAEMA-co-MDEMA)

Zur Copolymerisation von Hexyl-DMAEMA und MDEMA mussten zunächst die Monomere synthetisiert werden. Die Synthese von Hexyl-DMAEMA erfolgte wie in Kapitel 6 beschrieben. Die Synthese von MDEMA erfolgt in zwei Stufen (s. Abbildung 7-2).

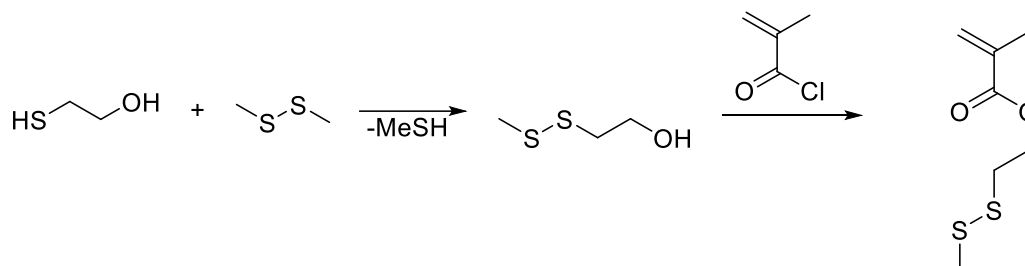


Abbildung 7-2: Reaktionsschema zur zweistufigen Synthese von MDEMA.

In der ersten Stufe wurde 2-(Methyldisulfanyl)ethan-1-ol durch eine Disproportionierungsreaktion aus Mercaptoethanol und Dimethyldisulfid unter Abspaltung von Methylthiol hergestellt (s. Abbildung 7-3).

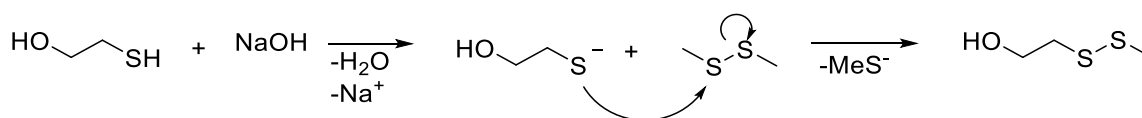


Abbildung 7-3: Reaktionsmechanismus der Disproportionierungsreaktion von Mercaptoethanol und Dimethyldisulfid zu 2-(Methyldisulfanyl)ethan-1-ol.

Anschließend findet die Veresterung mit Methacryloylchlorid statt, wobei darauf zu achten ist, dass das Methacryloylchlorid frisch destilliert ist, da nach drei Wochen, trotz Lagerung unter Stickstoff bei -18 °C, bereits eine Dimerisierung mittels ¹H-NMR nachweisbar ist¹.

Da Thiole als Radikalüberträger fungieren können^[171] und Disulfide zu Thiolen reagieren können, wurde zunächst die Homopolymerisation von MDEMA getestet. Die Homopolymerisation von MDEMA in Tetrahydrofuran (THF) zeigt die gewünschten Signale bei 2,46 ppm (SS-CH₃) und 2,95 ppm (SS-CH₂) im Verhältnis drei zu zwei. Damit ist gezeigt, dass MDEMA generell radikalisch polymerisierbar ist und die Disulfidbindung nicht zerstört wird. Da Dimethylformamid (DMF) und Chloroform die einzigen Lösungsmittel sind, in denen MDEMA und Hexyl-DMAEMA beide löslich sind, wurden diese Lösungsmittel ebenfalls getestet. Auch in DMF konnte P(MDEMA) erfolgreich synthetisiert werden. Bei der radikalischen Polymerisation in Chloroform konnten die erwarteten Signale allerdings nicht im erwarteten Verhältnis von drei zu zwei wiedergefunden werden. Stattdessen wurde ein Verhältnis von zwei zu zwei festgestellt, was auf eine Quervernetzung von 33% der schwefelhaltigen Gruppen hindeutet. Das Lösungsmittel hat also einen starken Einfluss auf die Durchführbarkeit der radikalischen Polymerisation.

¹ Ergebnisse im Rahmen des Forschungspraktikums von Matthias Gericke

Bei der Copolymerisation von MDEMA in DMF weisen die benachbarten Gruppen des Disulfids (SS-CH₂ und SS-CH₃) mit 2,95 ppm und 2,46 ppm eindeutige Verschiebungen auf, die im Produkt der Copolymerisation von MDEMA mit Hexyl-DMAEMA nicht oder nur in unverhältnismäßig geringen Ausmaß (maximal 10% im Verhältnis der neben dem Ester befindlichen CH₂-Gruppen von MDEMA) im ¹H-NMR wiederzufinden sind. Dies lässt auf eine Nebenreaktion schließen, bei der das Disulfid zerstört wird. Denkbar ist hierbei eine Oxidation, bei der zumindest ein Schwefelatom noch erhalten bleibt, da die Verschiebung der neben dem Ester befindlichen CH₂-Gruppen dieselbe bleibt wie im Monomer. Die tatsächliche Struktur des so hergestellten Polymers konnte allerdings nicht geklärt werden. Poly(hexyl-DMAEMA-*co*-MDEMA) (P(HM)) ist somit nicht direkt aus den Comonomeren durch radikalische Polymerisation synthetisierbar.

Da Hexyl-DMAEMA nicht in THF löslich ist, MDEMA in Chloroform nicht polymerisierbar ist und die in DMF synthetisierten Copolymere die typischen ¹H-NMR-Signale ebenfalls nicht wiedergeben, wurde eine andere Syntheseroute gewählt, indem die Syntheseschritt in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt wurden: Zuerst wurde DMAEMA mit MDEMA polymerisiert und die DMAEMA-Gruppen wurden anschließend mit 1-Bromhexan quarternisiert (s. Abbildung 7-4).

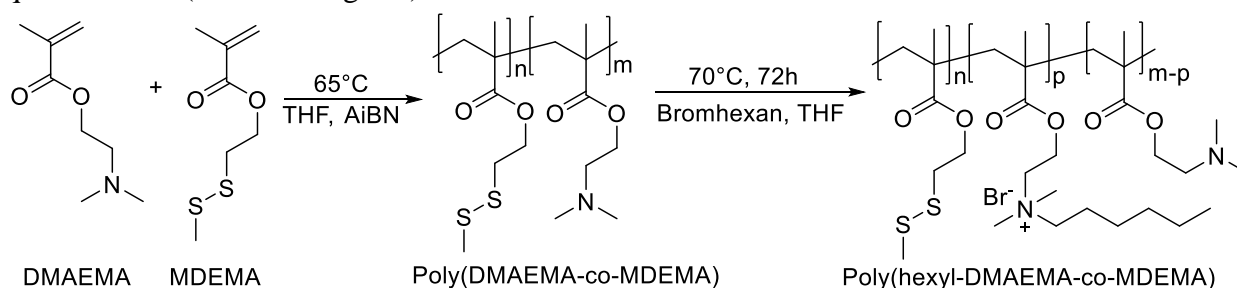


Abbildung 7-4: Reaktionsschema zur zweistufigen Synthese von Poly(hexyl-DMAEMA-*co*-MDEMA).

Für die Copolymerisation von MDEMA und DMAEMA wurden die Ausbeuten unter 50% gehalten, um mittels ¹H-NMR die Zusammensetzung im Copolymer und anschließend die *r*-Parameter nach KELEN-TÜDÖS bestimmen zu können. Im Gegensatz zur Copolymerisation von Hexyl-DMAEMA und MDEMA ist die Copolymerisation von DMAEMA mit MDEMA ohne störende Nebenreaktionen wie beispielsweise Quervernetzungen möglich. Das ¹H-NMR von Poly(DMAEMA-*co*-MDEMA) (s. Abbildung 7-5) zeigt neben einer Verunreinigung bei 3,50 ppm, die auf das Methanol in der Polymerisation zurückzuführen ist, klar zuzuordnende Peaks für alle im Copolymer vorhandenen Protonen. Zur Bestimmung der *r*-Parameter wurden auch hier die neben den Estergruppen befindlichen Protonen verwendet. Für das System Poly(DMAEMA-*co*-MDEMA) ergeben sich nach KELEN-TÜDÖS folgende *r*-Parameter:

$$r_{\text{MDEMA}} = 0,71 \quad \text{und} \quad r_{\text{DMAEMA}} = 0,86$$

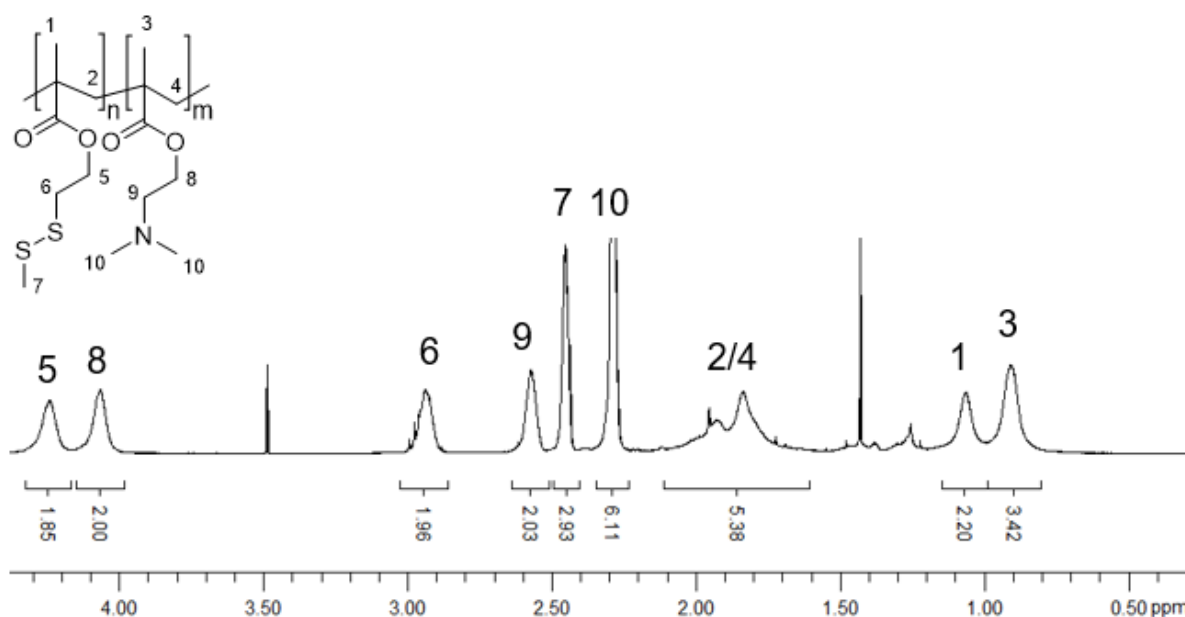


Abbildung 7-5: ^1H -NMR von Poly(DMAEMA-co-MDEMA) in CDCl_3 mit Zuordnung der Signale.

Das Copolymerisationsdiagramm mit den experimentellen Werten ist in Abbildung 7-6 dargestellt. Es ist zu sehen, dass die experimentell erhaltenen Werte etwas um die theoretisch berechneten Werte streuen. Es ist allerdings trotzdem zu erkennen, dass es sich um ein statistisches Copolymer mit Tendenz zu alternierenden Sequenzen handelt.

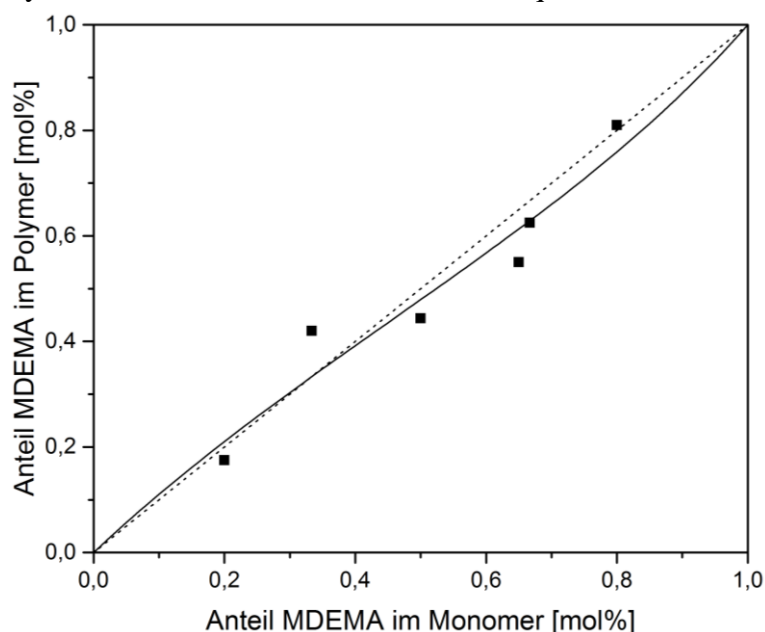


Abbildung 7-6: Copolymerisationsdiagramm von Poly(DMAEMA-co-MDEMA) berechnet nach KELEN-TÜDÖS ($r_{\text{DMAEMA}} = 0,71$; $r_{\text{MDEMA}} = 0,86$). Schwarze Linie: berechneter Verlauf der Copolymerisation aus den r -Parametern; gepunktete Linie: Asymptote (ideal statistische Copolymerisation); (■): Zusammensetzungen der synthetisierten Copolymere.

7.1.2 Poly(MDEMA-co-VFc)

Zur Synthese von Poly(MDEMA-co-VFc) (P(MV)) musste wie für Poly(hexyl-DMAEMA-co-MDEMA) in Kapitel 7.1.1 beschrieben zunächst MDEMA hergestellt werden. Anschließend erfolgte die radikalische Copolymerisation in THF (s. Abbildung 7-7).

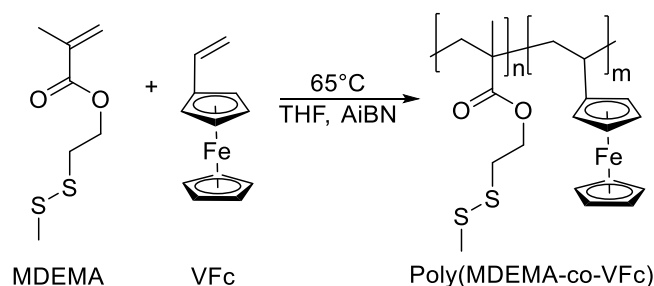


Abbildung 7-7: Reaktionsschema zur Synthese von Poly(MDEMA-co-VFc).

Hierbei konnte festgestellt werden, dass es bei hohen Anteilen von Vinylferrocen (VFc) ab 40% nur sehr geringe Ausbeuten der Copolymere erhalten wurden, die außerdem nahezu unlöslich in jedem Lösungsmittel waren. Dies erschwerte eine Bestimmung der Zusammensetzung des Copolymers mittels $^1\text{H-NMR}$, diese war bei Vinylferrocen-Gehalten über 60% sogar unmöglich. Ein ähnlicher Befund wurde bereits für Copolymere aus VFc und Methylthioetherethylmethacrylat erzielt,^[36] welches sich von Poly(MDEMA-co-VFc) nur durch eine Thioethergruppe anstelle einer Disulfidgruppe unterscheidet. Der Unterschied im Verhalten von Copolymeren mit hohem Vinylferrocenanteil im Vergleich zu Copolymeren mit geringem Vinylferrocenanteil ist zum einen auf die im Vergleich zu anderen Monomeren schlechte Reaktivität zurückzuführen.^[172] Für die Copolymerisation von Styrol bzw. Methylmethacrylat und Vinylferrocen konnten BALDWIN und JOHNSON zeigen, dass Styrol bzw. Methylmethacrylat deutlich schneller umgesetzt wird als Vinylferrocen.^[172] Allerdings konnten auch längere Reaktionszeiten von bis zu fünf Tagen keine höheren Ausbeuten erzielen. Für die Copolymerisation von Vinylferrocen mit Acrylamid oder 2-Diethylaminoethylmethacrylat konnten LIU et al. zeigen, dass ein erhöhter Anteil von Vinylferrocen ein geringeres Molekulargewicht zur Folge hat, was sie auf die Tendenz von Vinylferrocen zu Kettenabbrüchen durch intramolekulare Elektronentransfer- und Kettentransferreaktionen bei der radikalischen Polymerisation zurückführten.^[173] Des Weiteren konnten LIU et al. zeigen, dass nach der Dialyse der Anteil an Vinylferrocen im Copolymer abnimmt, während gleichzeitig das Molekulargewicht steigt und die Molekulargewichtsverteilung enger wird, was sie darauf zurückführten, dass mit Vinylferrocen wegen der vielen Kettenabbrüche auch sehr kleine Polymere oder Oligomere entstehen, die bei der Dialyse entfernt werden.^[173] Auch in dieser Arbeit wurden die Polymere mittels Dialyse gereinigt, sodass die wahrscheinlich entstandenen Oligomere oder kleinen Polymere vor der Analyse durch $^1\text{H-NMR}$ entfernt wurden und nur unlösliche Verunreinigungen zurückblieben.

Da keine Copolymere mit hohem Vinylferrocengehalt zur Verfügung standen, wurden zur Bestimmung der r -Parameter von P(MV) deutlich mehr Zusammensetzungen getestet als bei anderen Systemen. Vor allem Zusammensetzungen mit sehr geringen Vinylferrocengehalt wurden wegen ihrer besseren Löslichkeit untersucht. Die Ergebnisse für die Auswertung nach KELEN-TÜDÖS und das daraus erhaltene Copolymerisationsdiagramm sind Abbildung 7-8 zu entnehmen. Es ist deutlich erkennbar, dass die Werte stark streuen, was durch ein Residuum von nur 0,58 bestätigt wird. Deswegen sind die berechneten r -Parameter von 0,92 (MDEMA) und 2,18 (VFc) nicht für weitere Experimente heranzuziehen. Rein nach den berechneten r -Parametern hätte man ein statistisches Copolymer mit bevorzugtem Einbau der VFc-Einheiten erhalten müssen. Das Copolymerisationsdiagramm, in dem auch mehrfach durchgeführte Ansätze dargestellt sind, zeigt, dass nur P(MV) mit 90% MDEMA perfekt

reproduzierbar ist. Mit 80% MDEMA werden noch Ergebnisse mit sehr geringer Streuung erhalten. Je höher der Anteil an VFc in der Monomermischung enthalten ist, desto stärker schwanken schon die Zusammensetzungen der Copolymere mit identischer Monomierzusammensetzung. Auch eine Variation der experimentellen Bedingungen bezüglich Lösungsmittel, Reaktionszeit, Konzentration der Monomere und Art der Aufarbeitung führte nicht zu besseren Ergebnissen bezüglich Reproduzierbarkeit, Ausbeute oder Löslichkeit bei hohen VFc-Gehalten. Für weitere Versuche wurden deswegen nur Copolymere mit einem Gehalt von mindestens 80% MDEMA verwendet.

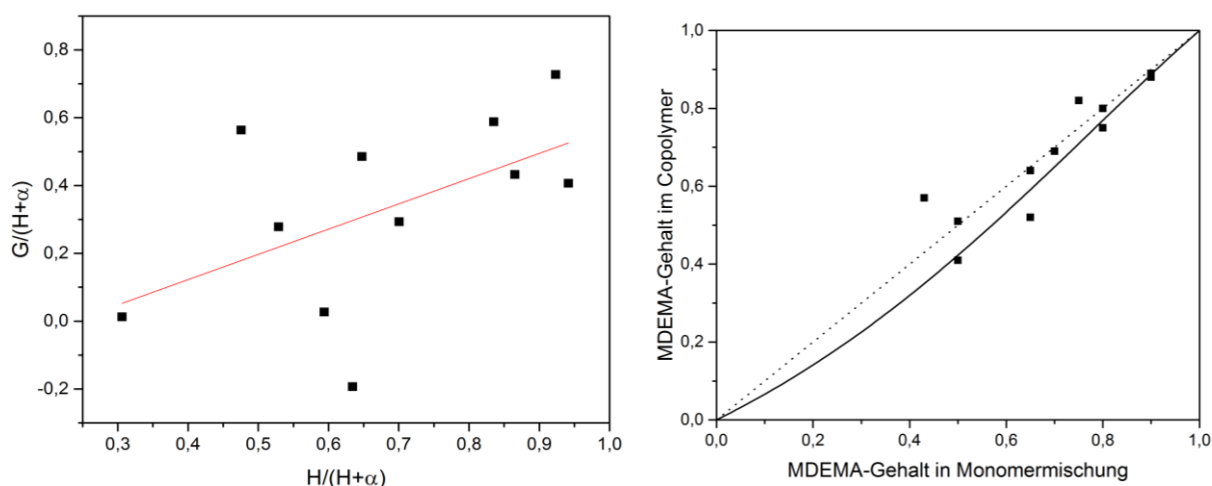


Abbildung 7-8: Links: r -Parameterbestimmung nach KELEN-TÜDÖS; rechts: Copolymerisationsdiagramm mit den aus den r -Parametern berechneten Verlauf (schwarze Linie), ideal statistische Linie (gepunktete Linie), Messpunkte (■).

7.1.3 Thiolhaltige Polymere

Als Alternative zu Disulfiden wurden Polymere mit Thiolgruppen zur Beschichtung von Kupfer synthetisiert. Die in dieser Arbeit getesteten Systeme Poly(3,6-dioxa-8-thio-undecanthioly) (P(DTUT)) und Poly(thiobutyl-DMAEMA) sind in Abbildung 7-9 dargestellt.

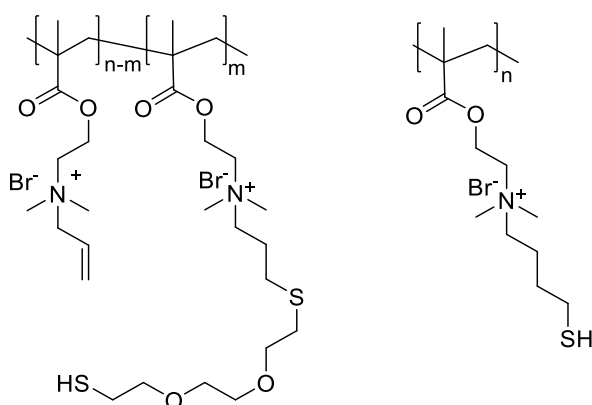


Abbildung 7-9: Strukturformeln von P(DTUT) (links) und Poly(thiobutyl-DMAEMA).

Da in der Literatur zumeist Thiol-En-Reaktionen mit tri- oder tetrafunktionellen Monomeren verwendet werden, um Polymere mit Thiolgruppen zu synthetisieren, wurde zunächst P(DTUT) in einer dreistufigen Synthese hergestellt (s. Abbildung 7-10). Hierbei wurde im ersten Schritt DMAEMA homopolymerisiert. Anschließend folgte die Quarternisierung von Poly(DMAEMA) mit Allylbromid zu Poly(allyl-DMAEMA), welches im letzten Schritt mit 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol unter UV-Licht zu P(DTUT) umgesetzt wurde.

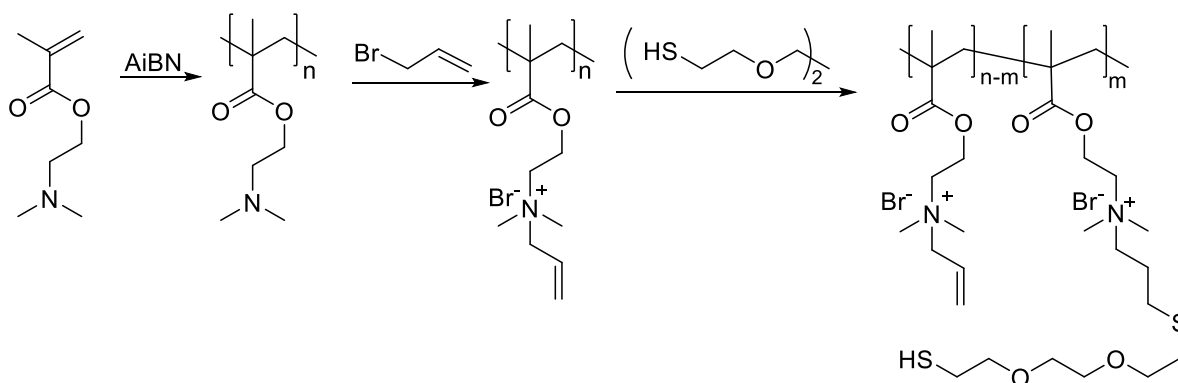


Abbildung 7-10: Reaktionsschema zur Synthese von P(DTUT).

Durch $^1\text{H-NMR}$ konnte festgestellt werden, dass die Quarternisierung mit Allylbromid vollständig war (s. Abbildung 12-4 im Anhang). Die Thiol-En-Reaktion mit 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol erfolgte allerdings nur zu einem geringen Grad von 20%, wobei es trotz des fünffachen Überschusses des Dithiols zu einer teilweisen Quervernetzung kam. Dies führt zu einer schlechten Löslichkeit des Produkts in nahezu allen gängigen Lösungsmitteln außer verdünnter Natronlauge. Bei längerer Lagerung in verdünnter Natronlauge tritt allerdings eine Verseifung der Estergruppen ein, was bei P(DTUT) schon nach wenigen Stunden im $^1\text{H-NMR}$ beobachtet werden konnte (s. Abbildung 12-5 im Anhang). Aufgrund des geringen Kupplungsgrades und der schlechten Löslichkeit wurden mit P(DTUT) keine Beschichtungsexperimente durchgeführt.

Als Alternative wurde Poly(thiobutyl-DMAEMA) synthetisiert (s. Abbildung 7-11). Auch hier wurde zunächst DMAEMA radikalisch polymerisiert. Anschließend folgte die vollständige Quarternisierung mit S-(4-Bromobutyl)thioacetat. Im letzten Schritt erfolgte die Entschüttung des Thioacetats in 2 M Natronlauge zum Thiol. Die vollständige Entschüttung des Thiols wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ nachgewiesen, indem das Signal der Acetatgruppe bei 2,44 ppm verschwand. Da im letzten Schritt das Polymer nur 20 min der Lauge ausgesetzt ist, kommt es hier zu keiner Verseifung der Estergruppen. Dies konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ bestätigt werden, da sämtliche Signale des Poly(acetylthiobutyl-DMAEMA) im Spektrum von Poly(thiobutyl-DMAEMA) wiederzufinden sind.

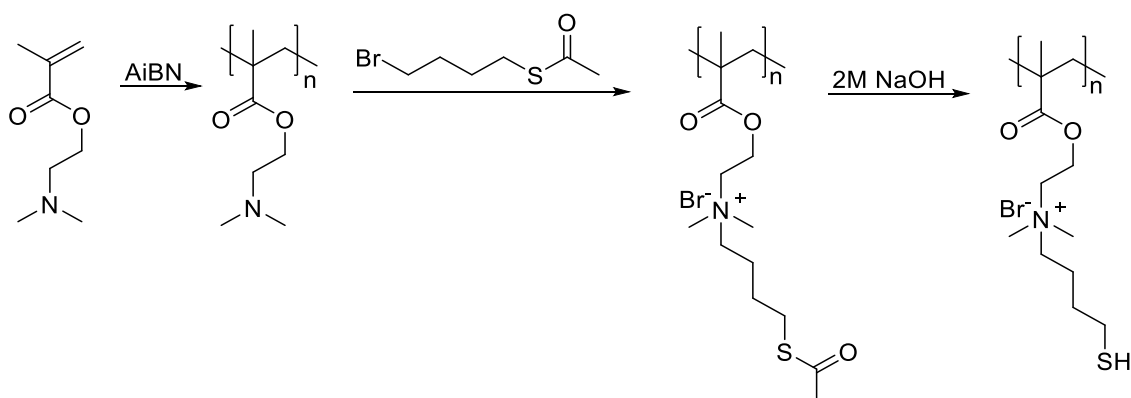


Abbildung 7-11: Reaktionsschema zur Synthese von Poly(thiobutyl-DMAEMA).

7.2 Schichtdicken und Kontaktwinkel schwefelhaltiger Polymere

In der Literatur werden schwefelhaltige Substanzen (meist endfunktionalisierte Thiole) als self-assembling Monolayers (SAMs) auf die Oberfläche von Edelmetallen aufgetragen. Hierfür wird das Substrat für eine gewisse Zeit in eine Lösung der aufzubringenden Substanz eingetaucht. Aufgrund der einfachen Handhabung wurde diese Beschichtungsmethode für die in dieser Arbeit untersuchten Polymere bevorzugt verwendet.

Da ZHANG et al. eine Abhängigkeit der Qualität von SAMs auf Kupfer vom verwendeten Lösungsmittel festgestellt haben, bei der besonders Ethanol zu sehr homogenen SAMs geführt hat,^[174] wurde die Beschichtung von Kupfer mit 2,2'-Ethyldioxydiethanthiol als Modellexperiment mit verschiedenen Lösungsmitteln getestet. Hierdurch soll bestätigt werden, dass es generell möglich ist, Kupfer unter diesen Bedingungen mit Thiolen zu beschichten und ob Ellipsometrie und Kontaktwinkelmessungen hinreichend genaue Methoden darstellen. Als Lösungsmittel wurden Ethanol, Chloroform und DMSO verwendet, da diese Lösungsmittel auch P(MV) lösen. Zur Überprüfung des Einflusses einer Kupferoxidschicht wurden mit und ohne Schwefelsäure vorbehandelte Kupferplättchen verwendet, da in der Literatur berichtet wurde, dass eine Vorbehandlung von Kupfer mit Säure notwendig ist um eine organische Beschichtung zu ermöglichen.^[22]

Um eine möglicherweise während der Beschichtung auftretende Oxidation des Kupfersubstrats zu vermeiden wurde die Beschichtung unter Stickstoff durchgeführt und die Lösungsmittel zusätzlich mit Stickstoff gespült. Um zu überprüfen, ob ellipsometrisch auch eine Schichtdicke ohne Thiol detektiert wird, wurden zusätzlich gleich behandelte Kupfersubstrate mit den reinen Lösungsmitteln unter gleichen Bedingungen behandelt und vermessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7-1 aufgelistet.

Tabelle 7-1: Schichtdicken und Kontaktwinkel von mit 2,2'-Ethyldioxydiethanthiol beschichteten Kupfersubstraten verschiedener Vorbehandlung und mit reinen Lösungsmitteln „beschichtete“ Kupfersubstrate als Vergleichswerte.

Vorbe- handlung	Lösungs- mittel	Schichtdicke [nm]		Kontaktwinkel [°]	
		mit Dithiol	Lösungsmittel	mit Dithiol	Lösungsmittel
oV	CHCl ₃	2,0 ± 0,7	0,1 ± 0,3	51,5 ± 2,6	64,7 ± 1,9
	DMSO	1,3 ± 0,8	0,2 ± 0,3	48,2 ± 5,4	55,3 ± 1,9
	EtOH	4,7 ± 0,5	0,3 ± 0,4	44,7 ± 2,5	50,0 ± 6,1
H ₂ SO ₄	CHCl ₃	6,1 ± 1,2	3,8 ± 0,8	49,4 ± 4,5	53,5 ± 2,5
	DMSO	4,2 ± 0,7	2,6 ± 0,6	49,3 ± 4,4	58,8 ± 4,5
	EtOH	3,3 ± 0,7	4,6 ± 2,9	47,8 ± 5,5	58,3 ± 2,1

Unbehandelte Kupfersubstrate weisen im reinen Lösungsmittel ellipsometrische Befunde auf, die Schichtdicken von unter einem Nanometer entsprechen, was im Bereich der Messungenauigkeiten des Geräts liegt. Man kann somit sagen, dass unbehandelten Kupfersubstraten im reinen Lösungsmittel keine Änderung des Oxidationszustandes widerfährt.

Eine Vorbehandlung mit Schwefelsäure, die bereits gebildete Oxidschichten entfernen sollte, führte allerdings zu einer sehr ausgeprägten Oxidschicht, die sich schon vor der Tauchbeschichtung unter Inertbedingungen erneut ausgebildet hat. Dies zeigen die ellipsometrischen Befunde der in reine Lösungsmittel getauchten mit Schwefelsäure vorbehandelten Kupfersubstrate, die einer Schichtdicke von 2,6-4,6 nm entsprechen. Da die

getesteten Lösungsmittel keine funktionellen Gruppen aufweisen, die mit der Kupferoberfläche interagieren können, ist davon auszugehen, dass die ellipsometrischen Befunde durch eine chemische Änderung der Oberfläche, beispielsweise durch Oxidation, zu erklären sind. Durch die Oxidation von Kupfer zu Kupferoxid würden sich die optischen Eigenschaften der Oberfläche ändern und die mathematischen Modelle zur Schichtdickenbestimmung wären nicht mehr anwendbar, was somit zu falschen Schlussfolgerungen die Schichtdicke betreffend führen würde. Die mit Schwefelsäure vorbehandelten in Ethanol getauchten Proben weisen mit $\pm 2,9$ nm für eine ellipsometrisch gemessene Schichtdicke von 4,6 nm eine hohe Standardabweichung auf, was durch die Messung eines einzelnen Substrats zurückzuführen ist, welches eine ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke von 8,6 nm aufwies. Ohne dieses Substrat ist auch bei reinem Ethanol eine ellipsometrisch gemessene Schichtdicke von $2,6 \pm 0,5$ nm zu verzeichnen. Eine Schichtdicke von 2,6 nm liegt somit wie bei den anderen Lösungsmitteln auch unterhalb der ellipsometrisch gemessenen Schichtdicken von $3,3 \pm 0,7$ nm der mit Dithiol im jeweiligen Lösungsmittel beschichteten mit Schwefelsäure vorbehandelten Substraten.

Der geringste ellipsometrische Befund der mit Dithiol behandelten Kupfersubstrate wurde mit $1,3 \pm 0,8$ nm ohne Vorbehandlung des Kupfers in DMSO erhalten. Bei 2,2'-Ethylen-dioxydiethanthiol ist durchaus mit solch einer Schichtdicke zu rechnen. Für Octadecyltrichlorosilan, welches neben der 18 CH₂-Gruppen zusätzlich noch ein weiteres H-Atom sowie die SiCl₃-Gruppe aufweist und somit aus einer linearen Kette aus 21 Atomen besteh, konnten beispielsweise Schichtdicken von 2,5 nm nachgewiesen werden.^[93] Das hier verwendete 2,2'-Ethylen-dioxydiethanthiol besteht aus einer linearen Kette aus 12 Atomen, was in etwa der Hälfte der Länge von Octadecyltrichlorosilan entspricht. Die für 2,2'-Ethylen-dioxy-diethanthiol erwartete Kettenlänge beträgt somit etwa 1,3 nm, was dem ellipsometrischen Befund der in DMSO beschichteten unbehandelten Kupfersubstrate entspricht. Nur den ellipsometrisch gemessenen Schichtdicken nach zu urteilen, sollte somit bei allen Proben eine Schicht vorhanden sein.

Unter Berücksichtigung der Kontaktwinkel kann die Bildung einer Schicht bestätigt werden, da die Kontaktwinkel der Proben mit reinem Lösungsmittel deutlich über den mit Dithiol beschichteten Proben liegen. Mit Ausnahme der unbehandelten in Ethanol getauchten Kupferplättchen sind die Unterschiede auch signifikant. Es ist somit insgesamt davon auszugehen, dass mit Thiolen eine erfolgreiche Tauchbeschichtung unabhängig von den hier getesteten Lösungsmitteln möglich ist.

Poly(thiobutyl-DMAEMA) ist allerdings nur in verdünnter Natronlauge löslich, welche die Esterbindungen verseifen lässt. Somit ist eine Tauchbeschichtung hier nicht möglich. Deswegen wurde Spray-Coating als Beschichtungsmethode getestet. Allerdings konnten mittels XPS-Messungen keine Schwefelsignale detektiert werden, sodass keine Polymerschicht auf der Kupferoberfläche vorliegt. Eine Beschichtung mit den in dieser Arbeit hergestellten thiolhaltigen Polymeren ist somit nicht möglich.

Da in der Literatur bereits erfolgreich Disulfidbeschichtungen auf Gold durchgeführt wurden,^[99] wurde das Experiment zunächst auf mit Gold besputtertem Glas mit P(MV) (90% MDEMA) durchgeführt, um zu testen, ob die verwendeten Comonomere im Copolymer einen negativen Einfluss auf die Schichtbildung haben. Hierbei wurde P(MV) als Modellsubstanz gewählt, da sich die Ferroceneinheit gut mittels EDX nachweisen lässt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass es unter Luftatmosphäre nicht zu einer Beschichtung der

Goldoberfläche kommt. Da die mittels Ellipsometrie erhaltenen Schichtdicken unter 1 nm liegen, ist davon auszugehen, dass die Goldoberfläche keine Änderung im Rahmen einer Oxidation erfährt. Bei einer Beschichtung von Goldsubstraten mit P(MV) (90% MDEMA) mit vorherigem Spülen der Lösung mit Stickstoff war ellipsometrisch eine Schicht von $5,4 \pm 0,7$ nm nachweisbar. Durch Waschen mit Chloroform im Ultraschallbad sank die Schichtdicke allerdings auf $4,1 \pm 0,7$ nm, was ein Indiz dafür sein könnte, dass Beschichtungen mit Disulfiden auf Edelmetallen nicht so stabil sind, wie Phosphonatbeschichtungen auf Edelstahl. Die Kontaktwinkel der reinen Goldoberfläche und der beschichteten Goldoberfläche sind mit $71,0^\circ \pm 3,7^\circ$ und $67,1^\circ \pm 3,7^\circ$ vergleichbar. Da die Goldoberfläche durch besputtern mit Gold generiert wurde, liegen im Vergleich zu polierten Substraten raue Oberflächen vor, deren Rauigkeiten möglicherweise nicht miteinander vergleichbar sind. Da der Kontaktwinkel stark von der Rauigkeit abhängig ist,^[122] sind die vergleichbaren Kontaktwinkel der Goldsubstrate mit und ohne Beschichtung nicht zwangsläufig auf eine fehlgeschlagene Beschichtung zurückzuführen. Um sicherzugehen, dass es sich bei der detektierten Schicht wirklich um die Polymerbeschichtung handelt, wurden auch hier EDX-Messungen der reinen und der mit P(MV) beschichteten Goldsubstrate durchgeführt. Auch hier konnte schon auf dem Goldreferenzsubstrat Schwefel detektiert werden, weswegen sich hier ebenfalls auf das Eisensignal konzentriert wurde. Der vermessene Eisengehalt lag bei den beschichteten Goldsubstraten über der Referenzmessung, weswegen von einer erfolgreichen Beschichtung gesprochen werden kann. Wurden die Proben allerdings im Ultraschallbad gewaschen, sank das detektierte Eisensignal teilweise auf 0%, was auf keine sehr stabilen Schichten hindeutet.

Da die Beschichtung unter Inertgas deutlich höheren experimentellen Aufwand bedeutet, wurde zunächst überprüft, ob eine Tauchbeschichtung von Kupfer unter Luftatmosphäre wirklich unmöglich ist. Durch die Tauchbeschichtung in Chloroform wurden die optischen Eigenschaften der Kupferoberfläche dergestalt verändert, dass diese mittels Ellipsometrie als Schichtdicken im Bereich von Monolayern (7-12 nm) interpretiert werden können.

Tatsächlich handelt es sich aber um eine Veränderung der Oxidschicht, wie mit XPS nachgewiesen wurde.² Auffällig war hierbei, dass sich die Oxidschichten je nach verwendetem Polymer unterscheiden. Wurde das Kupferplättchen in eine Lösung aus P(HM) getaucht, so besteht die Oxidschicht vorwiegend aus Kupfer(II)-hydroxid ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) mit geringen Anteilen Kupfer(I)-oxid (Cu_2O). Wurde das Kupferplättchen hingegen in eine Lösung aus P(MV) getaucht, so ergibt sich eine Oxidschicht, die vorwiegend aus Cu_2O besteht, mit geringen Anteilen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und elementarem Kupfer. Als Referenz für die XPS-Messungen wurde eine reine Kupferprobe genommen, bei welcher hauptsächlich elementares Kupfer vorgefunden wurde.

Bei der Beschichtung aus der Lösung haben sowohl die Temperatur als auch die Konzentration, der Druck und die Beschichtungszeit einen wesentlichen Einfluss.^[93] Um auszuschließen, dass die Beschichtungszeit zu gering gewählt wurde, um eine Chemisorption der Polymere zu ermöglichen,^[92] wurde die Tauchzeit auf bis zu fünf Tagen erhöht. Auch dadurch konnte allerdings keine erfolgreiche Beschichtung generiert werden. Auch eine leicht erhöhte Temperatur von 37°C führte zu keiner erfolgreichen Polymerbeschichtung. Bei der Tauchbeschichtung der disulfidhaltigen Polymere unter Luftatmosphäre, die mehrere Tage

² Ergebnisse für P(HM) im Rahmen der Forschungspraktika von Matthias Gericke und Simon Brose

dauert, läuft die Kupferoxidation somit als Konkurrenzreaktion zur Beschichtung mit den Polymeren ab. Die XPS-Messungen, die nur verschiedene Kupferoxidsignale aufweisen, zeigen, dass die Kupferoxidation bevorzugt stattfindet und eine Reaktion der Kupferatome mit den Disulfiden unter Luftatmosphäre verhindert.

Da beim Spin- und Spray-Coating das Lösungsmittel der aufzubringenden Polymerlösung verdampft und somit das Polymer auf die Oberfläche gezwungen wird, wurden diese beiden Beschichtungsmethoden als Alternative getestet, um doch noch eine erfolgreiche Beschichtung zu generieren. Allerdings konnte mit beiden Methoden keine erfolgreiche Beschichtung mit P(MV) (90% MDEMA) auf Kupfer aufgebaut werden. Ellipsometrisch wurde direkt nach dem Spray-Coating ein ellipsometrischer Befund, der einer Schichtdicke von $58,6 \pm 8,8$ nm entspricht, festgestellt, welcher sich nach dem Waschen auf $4,1 \pm 1,7$ nm verringerte. Für Spin-Coating wurde durch das Waschen ein ellipsometrischer Befund, der einem Rückgang der Schichtdicke von $67,7 \pm 3,0$ nm auf $5,8 \pm 2,5$ nm entspricht, beobachtet. Diese ellipsometrischen Befunde nach dem Schwenken, die sehr geringen Schichtdicken entsprechen, liegen noch unterhalb der mittels SAM ermittelten Dicke der Oxidschicht, was ein erster Hinweis auf eine nicht erfolgreiche Beschichtung mit Polymer ist. Sollte es sich erneut um eine Oxidschicht handeln, ist davon auszugehen, dass diese sich auch unter starker mechanischer Belastung, wie etwa im Ultraschallbad, nicht löst. Tatsächlich ändern sich die so erhaltenen ellipsometrischen Befunde nicht durch Waschen im Ultraschallbad.

Zur weiteren Analyse wurden Kontaktwinkel direkt nach der Beschichtung, nach dem anschließenden Schwenken in Chloroform bzw. abschließendem Waschen in Chloroform mittels Ultraschallbad als extremsten Waschschrift als Hinweis auf die Natur der „Beschichtung“ als Polymer- oder Oxidschicht aufgenommen. Die Werte für die verschiedenen Beschichtungsmethoden sowie dem Referenzwert vor der Beschichtung sind in Tabelle 7-2 aufgelistet. Zu sehen ist, dass selbst beim Dipping-Prozess, bei dem bereits gezeigt wurde (s.o.), dass nur eine Oxidschicht vorliegt, hohe Standardabweichungen sowohl innerhalb einer Messung als auch zwischen den verschiedenen Schritten (vor allem nach dem Schwenken) vorliegen. Beim Spin- und Spray-Coating ist direkt nach dem Beschichten ein vom Referenzwert verschiedener Wert zu beobachten, der beim Spray-Coating deutlich unterhalb und beim Spin-Coating deutlich oberhalb des Referenzwertes von $59,3^\circ \pm 4,0^\circ$ liegt. Dieser Unterschied kann auf die unterschiedliche Struktur der Oberflächenbeschichtung durch die zwei Methoden zurückgeführt werden, da diese mit dem bloßen Auge zu erkennen ist: Während die mittels Spin-Coating beschichtete Proben eine radiale Verteilung der Beschichtung aufweist, die wahrscheinlich durch das Wegschleudern des Lösungsmittels ausgelöst wird, weist die mittels Spray-Coating beschichtete Probe eine relativ homogene Verteilung auf, die nur durch vereinzelte stärker ausgeprägte Beschichtungsspot unterbrochen wird. Bei diesen mit dem bloßen Auge wahrnehmbaren Beschichtungsmustern handelt es sich um nicht an die Oberfläche gebundenes Polymer, welches durch die jeweilige Beschichtungsmethode auf der Oberfläche zurückgeblieben ist und durch anschließende Waschprozesse entfernt werden kann. So stimmt bei der durch Spray-Coating aufgetragenen Beschichtung der Kontaktwinkel bereits nach dem Schwenken in Chloroform mit dem Referenzwert überein. Bei der durch Spin-Coating aufgetragenen Beschichtung ist der Kontaktwinkel erst nach dem Waschen im Ultraschallbad mit dem Referenzwert von reinem Kupfer vergleichbar. Somit ist spätestens nach dem Waschen im Ultraschallbad keine

Polymerbeschichtung mehr mittels Kontaktwinkelmessung nachweisbar. Die Ellipsometriemessung nach dem Schwenken in Chloroform zeigt zwar vereinzelt Messwerte, die einer Schichtdicke von 47 nm entsprechen, der Großteil der ellipsometrischen Messpunkte weist allerdings Messwerte auf, die einer Schichtdicke von 0 nm entsprechen. Dies deutet wie die Kontaktwinkel auf eine spätestens nach dem Ultraschallbad wieder abgewaschene Beschichtung hin, bei der höchstens punktuell Polymer zurückbleibt.

Tabelle 7-2: Kontaktwinkel von mit P(MV) beschichteten Kupfer zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Beschichtung und dem Referenzwert vor der Beschichtung.

	Kontaktwinkel [°]		
	Dipping	Spray-Coating	Spin-Coating
Referenz	$59,3^\circ \pm 4,0^\circ$	$59,3^\circ \pm 4,0^\circ$	$59,3^\circ \pm 4,0^\circ$
direkt nach der Beschichtung	$58,5^\circ \pm 8,8^\circ$	$46,5^\circ \pm 7,5^\circ$	$76,0^\circ \pm 2,3^\circ$
nach Schwenken in CHCl_3	$64,2^\circ \pm 3,5^\circ$	$57,0^\circ \pm 7,7^\circ$	$71,1^\circ \pm 3,7^\circ$
nach Ultraschallbad mit CHCl_3	$57,9^\circ \pm 1,8^\circ$	$57,9^\circ \pm 3,2^\circ$	$63,7^\circ \pm 2,8^\circ$

Aufgrund der erfolgreichen Beschichtung von P(MV) auf Gold unter Inertbedingungen kann davon ausgegangen werden, dass die Luftatmosphäre eine Beschichtung mit Disulfiden verhindern.

Um zu validieren, dass eine Beschichtung mit schwefelhaltigen Polymeren auf Kupfer unter Inertbedingungen im Gegensatz zu Luftatmosphäre möglich ist, wurde die Tauch-Beschichtung mit P(MV) (90% MDEMA) unter Stickstoff durchgeführt. Die Lösungen wurden ebenfalls mit Stickstoff gespült. Das Kupfer wurde dabei einmal ohne Vorbehandlung und einmal mit verdünnter Schwefelsäure vorbehandelt verwendet. Zusätzlich wurden beide Kupfersubstrate (mit und ohne Vorbehandlung) unter den gleichen Beschichtungsbedingungen nur ohne Polymer behandelt. D.h. sie wurden ebenfalls unter Stickstoff drei Tage in Chloroform gelagert. Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen und ellipsometrischen Messungen sind in Tabelle 7-3 aufgeführt.

Tabelle 7-3: Schichtdicken und Kontaktwinkel von Kupferplättchen nach Beschichtung mit P(MV) (1 mg/ml, 90% MDEMA) und ohne Polymer unter Stickstoffatmosphäre.

	Schichtdicke [nm]		Kontaktwinkel [°]	
	H_2SO_4	oV	H_2SO_4	oV
CHCl_3	$8,6 \pm 0,8$	$1,0 \pm 0,3$	$66,9 \pm 3,5$	$70,4 \pm 8,3$
1mg/ml P(MV)	$5,1 \pm 0,8$	$3,6 \pm 1,0$	$65,3 \pm 3,3$	$65,0 \pm 5,7$

Zu sehen ist deutlich der Unterschied der Vorbehandlung auf die in Chloroform gelagerten Proben: Während für Kupferplättchen ohne Vorbereitung, die an Luft beschichtet werden, ellipsometrische Befunde, die Schichtdicken von 7 nm entsprechen, bestimmt werden (s.o.), werden bei Beschichtungen unter Stickstoff ellipsometrische Befunde, die Schichtdicken von 1,0 nm entsprechen, ermittelt. Als Referenz für die ellipsometrischen Messungen wurden die frisch vorbehandelten bzw. unbehandelten Kupfersubstrate verwendet. Wurden die Proben hingegen vorher mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so ist trotz Spülen des Chloroforms mit Stickstoff ellipsometrisch eine Schichtdicke zu verzeichnen, die somit gut mit dem ellipsometrischen Befund von 7 nm für unter Luftatmosphäre mit P(MV) beschichteten unbehandelte Kupferplättchen vergleichbar ist. Es ist somit davon auszugehen, dass sowohl die mehrtägige Lagerung in Chloroform unter Luftatmosphäre als auch die Vorbehandlung

mit Schwefelsäure nach einigen Stunden zur Ausbildung einer deutlichen Oxidschicht führt, die durch die ellipsometrischen Messungen als Schichtdicke detektiert werden.

Der Unterschied, ob Polymer in der mit Inertgas gespülten Lösung vorhanden war oder das reine Lösungsmittel verwendet wurde, ist im Vergleich eher gering. Des Weiteren ist bei mit Säure vorbehandelten Plättchen der ellipsometrische Befund 3,5 nm dünner, wenn Polymer in der Lösung ist als ohne. Währenddessen ist der ellipsometrische Befund bei Kupfersubstraten ohne Vorbehandlung mit Polymer 2,6 nm dicker als ohne Polymer. Die Kontaktwinkel aller vier Versuche sind vergleichbar und sind auch durch die Standardabweichungen nicht signifikant zu unterscheiden, sodass keine Aussage über eine erfolgreiche Beschichtung möglich ist. Durch den fehlenden Unterschied unter den Kontaktwinkeln ist eine Oxidschicht als „Beschichtung“ wahrscheinlicher. Dies zeigt deutlich, dass sich auf Kupfer, obwohl es zu den Edelmetallen gehört, in einem Zeitraum unter einer Stunde an Luft eine Oxidschicht ausbilden kann. Der starke Einfluss der Oxidation von Edelmetallen, der bei Kupfer besonders stark ausgebildet ist, während Silber nur wenig und Gold unter Luftatmosphäre gar nicht oxidiert, konnte bereits von LAIBINIS et al. für Alkanthiole beschrieben werden.^[21] SAMs, die unter Luftatmosphäre auf Kupfer aufgebracht wurden, variieren in ihrer Struktur stark von SAMs, die unter Inertgas gebildet wurden, da unter Luftatmosphäre Kupferoxid teilweise von polaren Kontaminationen wie CO₂ besetzt wird und damit eine durchgängige Formation von SAMs nicht möglich ist. An Stellen, wo keine Kontamination durch CO₂ oder ähnlichem stattgefunden hat, können Alkanthiole durchaus auch an das Kupferoxid anbinden, wobei teilweise das Schwefelatom oxidiert wird.^[21]

Um zu untersuchen, ob die beobachteten Schichtdicken und Kontaktwinkel tatsächlich auf eine sehr dünne Polymerschicht zurückzuführen sind, wurden EDX-Messungen unternommen. Da dabei gezeigt werden konnte, dass mit verdünnter Schwefelsäure vorbehandelte Proben von vornherein ein relativ hohes Schwefelsignal aufweisen, wurde sich bei der Auswertung auf das Eisensignal konzentriert, da dieses spezifisch für das ferrocenhaltige Polymer ist. Tatsächlich konnte für in P(MV)-Lösungen getauchte Substrate ohne Vorbehandlung kein Eisen detektiert werden, während bei mit verdünnter Schwefelsäure vorbehandelten Proben Eisen nachweisbar ist. Es ist also davon auszugehen, dass sich die Oxidschicht auf mit Säure vorbehandelten Proben erst nach der Lagerung unter Stickstoff, möglicherweise sogar beim Waschen, ausbildet. Um nachzuweisen, dass es sich bei den detektierten Eisensignalen um Ferrocen handelt, wurden zusätzlich XPS-Messungen der unter Stickstoff beschichteten Kupfersubstrate durchgeführt. Hierbei konnte im Übersichtsspektrum (s. Abbildung 12-10 im Anhang) sowohl Schwefel als auch Eisen nachgewiesen werden, welche im Übersichtsspektrum von reinem Kupfer nicht enthalten sind (s. Abbildung 12-9 im Anhang). Des Weiteren ist im Übersichtsscan nur ein sehr geringer Kupfergehalt von 1,5% nachweisbar, der deutlich unter den 14,2 % des Kupfergehalts der Kupferreferenz liegt, was auf eine homogene Beschichtung hindeutet. Der Detailscan von Eisen offenbart zwei Eisensignale (s. Abbildung 7-12 oben links auf S. 70), wobei das Signal des Ferrocens bei 708,1 eV mit 64% deutlich überwiegt. Das andere Signal bei 721,2 eV ist Verunreinigungen zuzuschreiben, die beispielsweise durch die verwendeten Justierklammern im XPS aufgetreten sein könnten. Auch das Schwefelsignal weist auf eine erfolgreiche Anbindung hin (s. Abbildung 7-12 unten links). Die Signale bei 163,8 und 165,2 eV sind Schwefel-Kupfer-Bindungen sowie nicht gebundenen Disulfiden zuzuschreiben. Der Anteil der gebundenen Einheiten ist hierbei doppelt so hoch wie der Anteil der nicht gebundenen Disulfide. Die

Signale bei 168,7 und 169,9 eV sind teils oxidierten Schwefelspezies und Kupfersulfat zuzuordnen, wobei letzteres auf die Vorbehandlung mit Schwefelsäure zurückgeführt werden kann. Die Zuordnung der Kohlenstoffsignale (s. Abbildung 7-12 oben rechts) ist in Tabelle 7-4 aufgeführt. Insgesamt lassen sich die Signale mit entsprechenden Kurvenfits gut beschreiben. Dies lässt sich anhand der nahe 1 liegenden fwhm-Werte (engl.: *full width at half maximum*) d.h. der Peakbreite auf halber Peakhöhe feststellen. fwhm-Werte, die nahe 1 sind, entsprechen unimodalen Verteilungen, d.h. dass der Fit einer einzigen funktionellen Gruppe zugeordnet werden kann, was dem Ziel solcher Fits entspricht. Ein Wert von deutlich über 1 würde hingegen dafürsprechen, dass sich ein Signal aus mehreren Peaks zusammensetzen würde, sodass weitere Anpassungen nötig wären.^[175] Die prozentualen Anteile passen unter Berücksichtigung üblicher Verunreinigungen gut mit den theoretisch berechneten Werten überein. Die Bereichsangabe der theoretischen Anteile ist dabei der Tatsache geschuldet, dass bei der Chemisorption der Disulfidbindung analog zu Gl. 4-3 chemisorbiertes Methanthiol entsteht, welches anschließend gasförmig entweichen kann. Somit sinkt bei erfolgter Chemisorption der theoretische Wert für das C-S-Signal und die anderen Signale steigen. Da der experimentell bestimmte Wert des C-S- und des C*-C(=O)-Signals unterhalb des erwarteten Wertes liegen, kann somit die im S2p-Spektrum getroffene Aussage bestätigt werden, dass der größte Teil der Disulfidbindungen gebrochen wurde, um an Kupfer zu chemisorbieren. Die Signale des Sauerstoffs sind für 533,7 und 536,1 eV den beiden Sauerstoffsignalen des Esters zuzuordnen, mit 82,8% überwiegt allerdings deutlich das Signal bei 532,0 eV, das Kupfer(II)-oxid zuzuordnen ist (s. Abbildung 7-12 unten rechts). Das hohe Signal des Kupfer(II)-oxids ist auf die geringe Schichtdicke von 5,4 nm zurückzuführen, da die Eindringtiefe mit ca. 10 nm höher als die Schichtdicke ist.

Tabelle 7-4: XPS-Signale der C1s-Region von mit P(MV) unter Stickstoff beschichtetem Kupfersubstraten und deren Verschiebung, fwhm-Werte sowie der experimentell erhaltenen (exp.) und theoretisch (theo.) berechneten Anteile. (* markiert das entsprechende Atom)

Signal	Verschiebung [eV]	fwhm	Anteil exp. [%]	Anteil theo. [%]
C(=O)-O	288,6	1,26	11,7	12-13
C-O	286,4	1,30	14,1	12-13
C-S, C*-C(=O)	285,3	0,99	21,8	27-36
CH _x	284,7	1,01	52	40-45

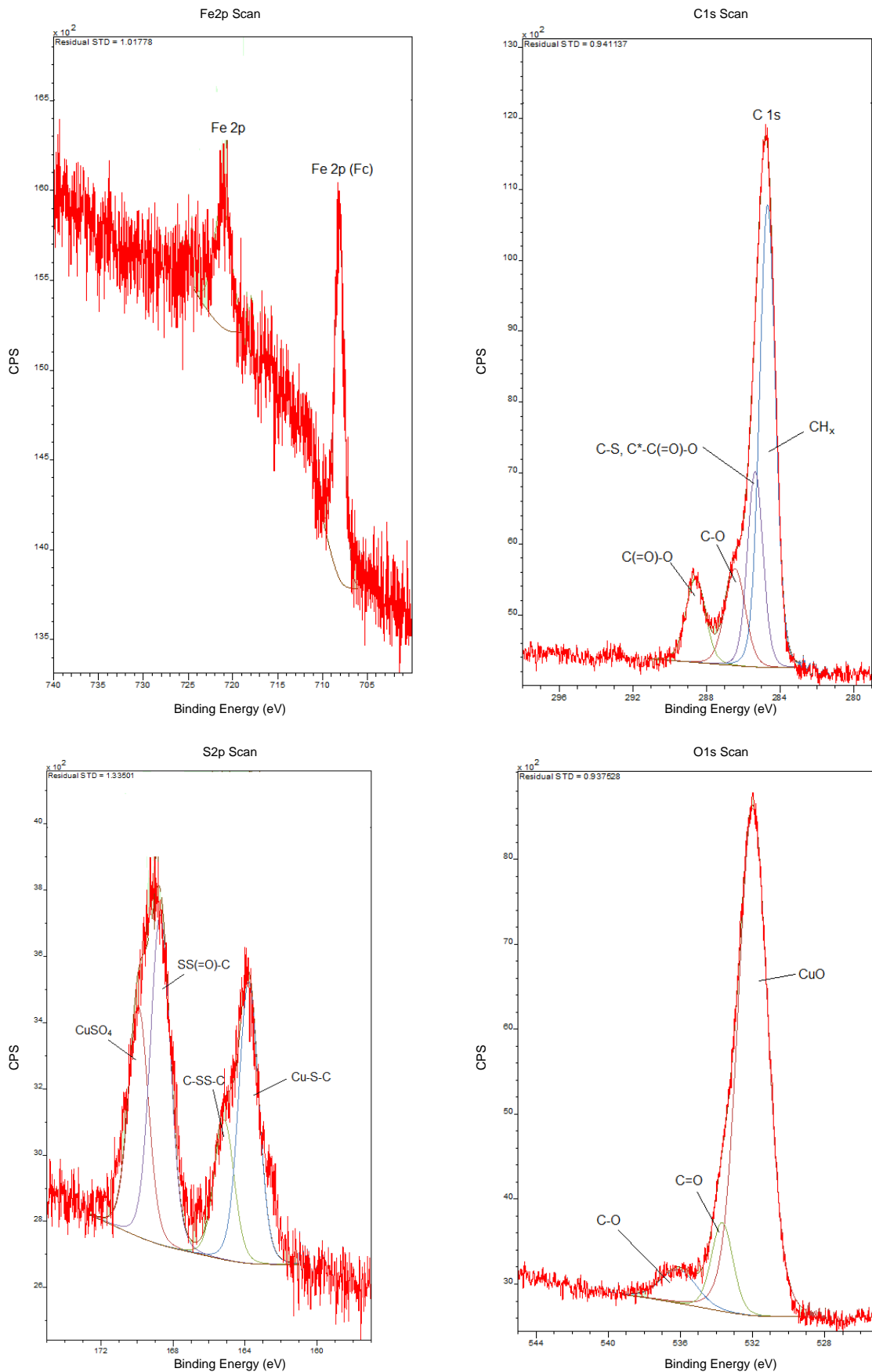


Abbildung 7-12: XPS-Detaiscan der Fe2p- (oben links), der C1s- (oben rechts), der S2p- (unten links) und der O1s-Region (unten rechts) von mit P(MV) unter Stickstoff beschichtetem Kupfer (6,5 nm).

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass die Beschichtung von Edelmetallen mit disulfidhaltigen Polymeren generell möglich ist. Je nachdem, wie edel das Metall ist, ist der Aufwand für eine erfolgreiche Beschichtung verschieden. Während Gold bereits unter Stickstoffatmosphäre beschichtet werden kann, muss bei Kupfer vorher noch die Oxidschicht beispielsweise mit verdünnter Schwefelsäure entfernt werden. Eine Analyse mittels Ellipsometer ist bei Kupfer nicht ausreichend, da die ellipsometrischen Befunde auch auf eine Änderung des Oxidationszustandes des Kupfers zurückgeführt werden können. Mit 2,2'-Ethyldioxydiethanthiol konnte auf Kupfer sowohl mit als auch ohne Vorbehandlung mit verdünnter Schwefelsäure eine Beschichtung unter Stickstoffatmosphäre generiert werden. Dies war leider auf das in dieser Arbeit synthetisierte thiolhaltige Poly(thiobutyl-DMAEMA) nicht übertragbar, da Poly(thiobutyl-DMAEMA) nur in verdünnter Natronlauge löslich ist, welche in der für Tauchbeschichtungen benötigten Zeit die Estergruppen im Polymer verseifen würde. Die einzige erfolgreiche Polymerbeschichtung bleibt somit P(MV), die aufgrund der schwachen Bindung nicht elektrochemisch untersucht wurde.

7.3 Elektrochemische Messungen von mit schwefelhaltigen Polymeren behandelten Kupferelektroden

Durch die XPS-Messungen konnte gezeigt werden, dass sich die mit schwefelhaltigen Polymerlösungen bearbeiteten Kupferoberflächen chemisch unterscheiden. Da die gute Eignung von reinem Kupfer bereits von BAUDLER et al. beschrieben werden konnte,^[19] wurden die verschiedenen Kupferoxidoberflächen hier ebenfalls elektrochemisch untersucht und verglichen, da das Einsatzgebiet von reinem Kupfer gerade durch die bereits bei niedrigen Potentialen einsetzende Oxidation beschränkt ist.^[19] Die Kupfer(I)-oxidschicht wurde mit Hilfe eines Tauchprozesses in P(HM) und die Kupfer(II)-hydroxidschicht mit Hilfe eines Tauchprozesses in P(MV), wie in Kapitel 7.2 beschrieben wurde, hergestellt. Ein Hauptaugenmerk soll darauf gelegt werden, ob sich die chemischen Unterschiede der mit schwefelhaltigen Polymeren behandelten Kupferelektroden auch im Schnelltest mit Riboflavin wiederfinden und ob die Ergebnisse des Schnelltests sich in den chronoamperometrischen Messungen widerspiegeln. Die mit P(MV) unter Inertbedingungen beschichteten Kupfersubstrate wurden elektrochemisch nicht untersucht, da nur eine sehr instabile Bindung von P(MV) auf Goldsubstraten nachgewiesen werden konnte, die eine Anwendung in einer MFC oder spätestens in einer großtechnischen Anwendung voraussichtlich nicht überstehen würde.

Die Ergebnisse des Schnelltests mit Riboflavin³ der Kupferelektroden mit Kupfer(I)-oxidschicht, Kupfer(II)-hydroxidschicht und reinem Kupfer sind in Abbildung 7-13 dargestellt.

³ Ergebnisse von Cu(OH)₂ im Rahmen des Forschungspraktikums von Matthias Gericke

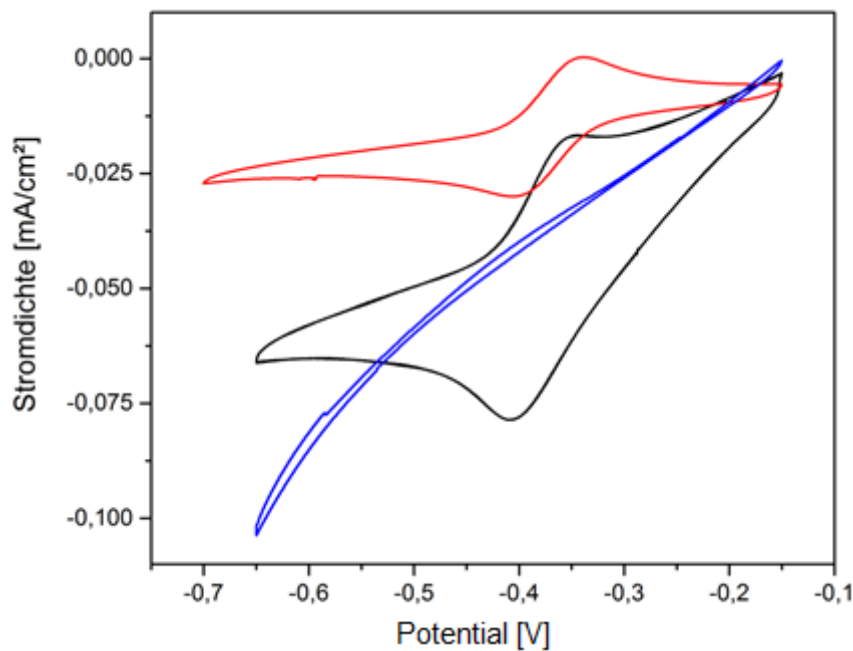


Abbildung 7-13: Zyklovoltammogramm von poliertem Kupfer (rot), Kupfer(I)-oxid (schwarz) und mit Kupfer(II)-hydroxid (blau) in PBS bei pH 6,20 mit 0,1 M Riboflavin.

Zu sehen ist, dass sich alle drei Materialien in ihrem elektrochemischen Verhalten unterscheiden. Während reines Kupfer ein für die Anwendung als Anode ideales Zyklovoltammogramm mit deutlich erkennbaren Redoxpeaks ausbildet, ist bei Kupfer(I)-oxid bereits eine starke Neigung des Zyklovoltammogramms zu beobachten, was durch einen Widerstand im System erklärbar ist. Dies ist auf eine schlechtere Leitfähigkeit der Oxidschicht im Vergleich zum reinen Kupfer zurückzuführen, da es sich bei den Kupferoxiden um Halbleiter handelt. Kupfer(I)-oxid wurde bereits von YAN et al. modifiziert mit Ferrocen und Uricase als Biosensor eingesetzt, wobei eine ähnliche Neigung der Redoxpeaks zu erkennen war.^[176] Bei Kupfer(II)-hydroxid sind hingegen keine Redoxpeaks, sondern nur eine geneigte Linie, zu erkennen, was auf die isolierende Wirkung der Kupfer(II)-hydroxidschicht zurückzuführen ist.

Für reines Kupfer wurde eine Peak-Differenz der Redoxpeaks von 58,0 mV bestimmt. Die Peak-Differenz der Redoxpeaks von Kupfer(I)-oxid beträgt 58,6 mV. Beides entspricht der theoretisch übertragenen Elektronenmenge von einem Elektron (57 mV/n), was auf die Oxidation des Riboflavins mittels einem Einelektronentransfer zurückzuführen ist.

Eine weitere interessante Eigenschaft ist der Beginn der Kupferoxidation, die bei reinem Kupfer bei 90 mV vs. Ag/AgCl stattfindet.^[19] Die Oxidation läuft dabei zunächst über Kupfer(I)-oxid und anschließend zum Kupfer(II)-oxid ab.^[177] Demnach ist für Kupfer(I)-oxid ein verzögerter Start der Oxidation zu erwarten. Da bereits für Grafit gezeigt werden konnte, dass *G. sulfurreducens* bevorzugt bei höheren Potentialen arbeiten,^[168] ist der Einsatz der beiden Kupferoxide von Interesse, da schon DEUTSCHER und WOODS zeigen konnten, dass elektrochemische Reaktionen schneller an der Oberfläche stattfinden und das Bulkmaterial erst mit Verzögerung betroffen ist.^[177]

Da es sich bei der Methode mit Riboflavin noch um eine zu untersuchende Methode zur Vorhersage des Verhaltens im CA handelt, bei der Riboflavin lediglich als Modellschubstanz für ganze *G. sulfurreducens* Bakterien handelt, werden die Kupferelektroden mit verschiedenen Kupferoxidschichten ebenfalls chronoamperometrisch untersucht, um die Ergebnisse der CVs

zu validieren. Sollten *G. sulfurreducens* doch auf Kupfer(II)-hydroxid anwachsen und der Elektronentransfer zur Elektrode durch die isolierende Schicht noch möglich sein, würde dies eine Erweiterung des Einsatzbereichs von Kupfer bedeuten.

Aus diesem Grund wurden die Kupferelektroden mit verschiedenen Kupferoxidschichten chronoamperometrisch bei -0,2 V vs. Ag/AgCl untersucht⁴. Hierbei wurde festgestellt, dass die höchsten Stromdichten mit Kupfer(I)-oxid erreicht wurden (bis 0,90 mA/cm²). Die maximalen Stromdichten von Kupfer bleiben mit maximal 0,77 mA/cm² hinter den in der Literatur berichteten Werten von 1,515 mA/cm² zurück.^[19] Da in dieser Arbeit ein anderer Aufbau verwendet wurde als bei BAUDLER et al.,^[19] kann dies eine Ursache für die Abweichung sein. Gleichzeitig wurde in dieser Arbeit reines Kupfer poliert, während in der Arbeit von BAUDLER et al. das Kupfer ohne weitere Bearbeitung verwendet wurde,^[19] was somit wieder in einem Unterschied der Rauigkeit resultiert. Da die Struktur der Elektroden einen starken Einfluss auf die Leistung der Bakterien hat,^[34] kann dies den Unterschied erklären. Die maximalen Stromdichten von reinem Kupfer sind allerdings immer noch höher als die maximalen Stromdichten, die mit Kupfer(II)-hydroxid erreicht werden. Eine Zusammenfassung der Werte der verschiedenen Materialien in Abhängigkeit der Zyklen ist in Tabelle 7-5 zu finden. Auffällig ist vor allem, dass die maximale Stromdichte nicht mit der Anzahl der Zyklen abnimmt und die Leistung konstant bleibt, was besonders für Langzeitanwendungen wie bspw. in der Abwasserreinigung von Interesse ist.

Tabelle 7-5: Maximale Stromdichten der verschiedenen Zyklen von Kupfer(0), Kupfer(I)-oxid und Kupfer(II)-hydroxid im Chronoamperogramm.

Zyklus	maximale Stromdichte [mA/cm ²]		
	Cu(0)	Cu ₂ O	Cu(OH) ₂
1	0,67	0,90	0,52
2	0,53	0,74	0,59
3	0,77	0,80	0,70
4	n.a.	0,87	0,56

n.a.: nicht aufgenommen

Auch in der Zyklusdauer unterscheiden sich die verschiedenen Materialien. Während auf reinem Kupfer ein Zyklus etwa 20 d dauert, sind die Zyklen bei Kupfer(II)-hydroxid mit etwa 14 d schon kürzer, bei Kupfer(I)-oxid mit etwa 12 d nochmal kürzer. Da die Nährstoffquelle aller drei Messungen identisch ist, deutet eine kürzere Zyklusdauer auf mehr oder aktivere Mikroorganismen hin.

Die Coulombeffizienzen waren mit durchschnittlich $60,1 \pm 1,7\%$ bei Kupfer am besten. Bei Kupfer(II)-hydroxid waren die Coulombeffizienzen mit $50,1 \pm 3,4\%$ bedeutend geringer. Tatsächlich waren die Coulombeffizienzen bei Kupfer(I)-oxid mit $48,0 \pm 14,4\%$ trotz der hohen maximalen Stromdichten nochmal niedriger als bei Kupfer(II)-hydroxid. Schon an dem großen Fehlerbereich bei Kupfer(I)-oxid ist aber zu sehen, dass bei mehreren Messungen (bei elementarem Kupfer und Kupfer(II)-hydroxid handelt es sich um Einzelmessungen) die biologische Varianz einen großen Einfluss hat. Gerade im ersten Zyklus kam es häufig zu sehr geringen Coulombeffizienzen, da sich die Mikroorganismen erstmal an die neuen Oberflächen anpassen müssen. Im Bestfall wurden mit Kupfer(I)-oxid Coulombeffizienzen von 65,5% erreicht.

⁴ Ergebnisse von Cu(OH)₂ und Kupfer im Rahmen des Forschungspraktikums von Simon Brose

Da im praktischen Einsatz, z.B. bei der Abwasserreinigung, ein kontinuierlicher Betrieb erfolgt, sind die maximalen Stromdichten aussagekräftiger als die Coulombeffizienzen. Der Gedanke hierbei ist, dass im kontinuierlichen Betrieb die maximale Stromdichte auch kontinuierlich erreicht wird. Deswegen kann davon ausgegangen werden, dass Kupfer(I)-oxid das vielversprechendste Kupfermaterial ist, da es im CV kein isolierendes Verhalten aufweist, mit reinem Kupfer vergleichbare Stromdichten liefert und gleichzeitig den Beginn der Kupferoxidation im Vergleich zu reinem Kupfer leicht verzögert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Riboflavinmethode bei den verschiedenen Kupfermaterialien zwar die elektrochemischen Eigenschaften als Leiter ($\text{Cu}(0)$), Halbleiter (Cu_2O) bzw. Isolator ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) wiedergibt, dieses Verhalten aber keine Aussage über die Eignung als Material im Chronoamperogramm liefert. Da die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Generierung der modifizierten Oberflächen weder um eine besonders effektive noch um eine besonders reproduzierbare Methode handelt, wäre es von Interesse, die elektrochemischen Ergebnisse mit modifizierten Kupferelektroden, die durch andere Methoden generiert wurden, zu reproduzieren. Ein Chronoamperogramm bei +0,2 V gegen Ag/AgCl mit verschiedenen oxidierten Kupferelektroden könnte zeigen, ob die Einschränkung der Leitfähigkeit zugunsten eines erweiterten Einsatzgebietes von Kupferelektroden sich lohnen würde.

8 Dopaminbasierte Beschichtungen

Die Anwendung von Polydopaminbeschichtungen in mikrobiellen Brennstoffzellen ist nicht vollständig unbekannt, sie ist allerdings noch sehr neu. 2017 konnte von DU et al. gezeigt werden, dass Edelstahlnetze, die mit Polydopamin (PDA) spezieller Aktivkohle modifiziert wurden, als Anoden in MFCs eine deutlich kürzere Anwachsphase für Bakterien aufweisen als die unmodifizierten Alternativen. Auch die Coulombeffizienz des Systems konnte mit der PDA-Beschichtung von 19% auf 48% verbessert werden.^[178] Einen weiteren positiven Einfluss von PDA-Beschichtungen berichteten ZENG et al., indem sie beschichtetes karbonisiertes Baumwollgewebe als Anodenmaterial mit PDA verwendeten. Dadurch konnten sie ebenfalls die Anwachszeit und Leistung der Bakterien verbesserten. ZENG et al. führten dies allerdings auf die deutliche Erhöhung der Oberflächenrauheit durch die Modifikation zurück.^[35] Ein anderer Ansatz war die Beschichtung eines Biofilms mit PDA um die Bakterien in BES resistenter gegen kurze intensive Belastungen mit niedrigem pH-Wert zu machen. Hierfür wurde die mit elektroaktiven Bakterien bewachsene Grafitелеktrode in eine Dopaminlösung getaucht, was in einer Ummantelung der einzelnen Bakterien mit einem ca. 50 nm dicken PDA Film resultierte. Dabei wurde der Metabolismus der Bakterien nicht beeinträchtigt, sondern es wurde sogar die Biofilmbedeckung auf Grafit gefördert.^[179] Zusätzlich weist PDA sehr gute mechanische Eigenschaften, wie eine hohe Robustheit und elastische Steifigkeit, auf,^[180] was für eine Anwendung in MFCs von Interesse ist.

Für eine Anwendung in MFCs sollte die Schichtdicke allerdings nicht zu hoch gewählt werden, da PDA ein nichtleitendes Material ist, dessen Widerstand mit zunehmender Schichtdicke steigt^[116] während die Leitfähigkeit sinkt^[178]. Eine Möglichkeit zur Steigerung der Leitfähigkeit von PDA-Schichten ist die Pyrolyse in Wasserstoffatmosphäre, wobei eine grafitähnliche Struktur entsteht.^[181]

Mit der Beschichtung von Kupfer mit PDA konnte bereits die Oxidationsbeständigkeit von Kupfer bei Raumtemperatur^[22] und erhöhten Temperaturen^[181] bestätigt werden, was möglicherweise auch für Kupferanoden in MFCs das Einsatzgebiet erweitern könnte. Eine weitere interessante Eigenschaft von PDA ist die Möglichkeit der Modifikation. Durch die vielen funktionellen Gruppen ist sowohl eine nachträgliche Modifikation von PDA^[117] als auch eine direkte Copolymerisation^[38] möglich. Dabei sind funktionelle Gruppen wie Thiole^[22], primäre bis quartäre Amine^[115,38], Catechole und Carbonylverbindungen^[38] einsetzbar. Diese Funktionalisierung ist besonders interessant, da so auch redoxaktive Gruppen in die PDA-Beschichtung mit eingebaut werden können, was eine Erhöhung der Leitfähigkeiten zur Folge haben könnte.

8.1 Oberflächenanalytik dopaminbasierter Beschichtungen

Da sich Kupfer aufgrund seiner guten Leitfähigkeit und mechanischen Stabilität bereits als vielversprechendes Material in MFCs herausgestellt hat, wurde die PDA-Beschichtung in dieser Arbeit auf Kupfer untersucht. Um die ideale Behandlung der Kupferoberfläche mit PDA herauszufinden wurde die PDA-Schichten unter verschiedenen Bedingungen untersucht, wobei alle Beschichtungen mittels Tauchbeschichtung durchgeführt wurden. Variiert wurden die Beschichtungszeit, die Dopaminkonzentration und das Lösungsmittel. Die Charakterisierung der Schichtdicke erfolgte mittels Ellipsometrie. Die Eigenschaften der Oberfläche wurden mittels Kontaktwinkelmessungen, AFM und EDX untersucht.

Zunächst wurden in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit die Schichtdicke und der Kontaktwinkel der mit PDA beschichteten Kupferoberflächen untersucht (s. Abbildung 8-1). Um den Einfluss der sich auf Kupfer befindenden Oxidschicht auf das Schichtwachstum von PDA zu untersuchen, wurden zwei Messreihen aufgenommen. Für die eine Messreihe wurden mit 0,1 M Schwefelsäure vorbehandelte Kupferplättchen, für die andere wurden Kupferplättchen ohne weitere Vorbereitung verwendet. Die Auswertung der ellipsometrischen Daten erfolgte mit geschätzten Brechungsindizes von 1,40-1,80, da Brechungsindizes von Polydopamin in Lösung von 1,73 nachgewiesen wurden,^[118] was deutlich höher als der normalerweise für organische Substanzen übliche Rahmen von 1,35-1,60 ist. Auch der Brechungsindex von PDA-Schichten konnte bereits mit 1,63 als jenseits des üblichen Rahmens für organische Substanzen bestimmt werden.^[119] Bei der Auswertung der Schichtdicken konnte entgegen der Literatur weder ein lineares Wachstum wie mit Kupfersulfat als Oxidant^[118] noch ein rein asymptotisches Wachstum mit TRIS-Puffer und Sauerstoff als Oxidant^[116] beobachtet werden. Sowohl mit als auch ohne Vorbehandlung mit 0,1 M Schwefelsäure kam es zunächst zu einem schnellen Wachstum der Schichtdicke, das nach ca. 6 h zu einem Plateau der Schichtdicke bei ca. 12 nm führte. Hierbei ist allerdings auffällig, dass die mit 0,1 M Schwefelsäure vorbehandelten Proben vor allem beim initialen Wachstum der Schichtdicke deutlich niedrigere Werte aufweisen als die Proben ohne Vorbehandlung. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass zum Start der Polymerisation von Dopamin basische Bedingungen (pH-Wert von 8,5) vorliegen müssen. Die Behandlung mit Schwefelsäure führt aber wahrscheinlich trotz Spülen mit destilliertem Wasser zu einer Kupferoberfläche, bei der der pH-Wert im Vergleich zu unbehandeltem Kupfer erniedrigt ist. Das bedeutet, dass bei Beginn der Beschichtung zunächst der pH-Gradient von der Oberfläche und der Lösung überwunden werden muss, was in einem langsameren Wachstum der Schichtdicke der mit Säure vorbehandelten Proben führt. Nach 12 h Beschichtungszeit kommt es erneut zu einem Wachstum der Schichtdicke. Hierbei sind die Schichtdicken der mit Säure vorbehandelten Kupferplättchen erneut dünner als die Schichtdicken der Kupferplättchen ohne Vorbehandlung. Da ab 16 h Beschichtungszeit die Standardabweichungen verhältnismäßig groß sind, kann dies aber auch eine Überinterpretation darstellen. Die hohen Standardabweichungen sind dabei möglicherweise auf das schrittweise Versagen des verwendeten Modells zur Berechnung der Schichtdicke aus den ellipsometrischen Daten zurückzuführen. Für eine exakte Berechnung der Schichtdicke ist eine ebene Fläche, die nicht absorbiert nötig. PDA-Beschichtungen haben hingegen eine dunkelbraune Färbung, die mit zunehmender Beschichtungszeit noch dunkler wird. Außerdem nimmt die Rauigkeit von PDA-Beschichtungen mit zunehmender Schichtdicke zu. Ein Indikator für das Versagen des Modells sind hohe $\Delta\Delta$ -Werte bei der Berechnung der Schichtdicke.^[120] Da BALL et al. allerdings durch einen Vergleich ellipsometrischer Messungen und AFM zeigen konnten, dass die ermittelten Schichtdicken bis über 50 nm identisch sind,^[116] ist davon auszugehen, dass sich die Grenzen des Modells sich hauptsächlich in hohen Standardabweichungen bei hohen Schichtdicken widerspiegeln. Das beobachtete zweistufige Schichtwachstum ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass zunächst eine Art zweidimensionaler Beschichtung direkt an der Oberfläche stattfindet und erst nach ca. 10 h auch das Wachstum der Schichtdicke in Richtung der z-Ebene stattfindet. POP-GEORGIEVSKI et al. beschrieben ebenfalls ein Anwachsen der Schichtdicke mit zunehmender Beschichtungszeit, wobei sie nur bis 10 h regelmäßig die Schichtdicke

überprüft haben und danach nur noch einmal nach 24 h.^[182] Generell deuten POP-GEORGIEVSKI et al. ihr beobachtetes Schichtwachstum in einer späteren Veröffentlichung mit nur vier Datenpunkten als asymptotisches Wachstum.^[183] Aufgrund der aufgeführten Diskrepanzen in der Literatur und der Tatsache, dass Kupfer als Substrat bisher nur als generell mit PDA beschichtbar beschrieben wurde, wird ersichtlich, dass eine genauere Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der PDA-Schichtbildung speziell in Bezug auf Kupfer als Substrat nötig war.

Bis zu der Zeit des ersten Plateaus sinkt auch der Kontaktwinkel kontinuierlich (s. Abbildung 8-1 rechts). Nach etwa acht Stunden ist allerdings keine weitere Änderung des Kontaktwinkels mehr feststellbar, der Wert bleibt mit und ohne Vorbehandlung mit 0,1 M Schwefelsäure bei 25-30°. Dies stellt somit eine erste Bestätigung des Zweistufenwachstums dar, da bis zur vollständigen Bedeckung der Oberfläche auch das reine Kupfer zum gemessenen Kontaktwinkel beiträgt. Ist die Oberfläche vollständig mit PDA bedeckt, ändert sich die chemische Zusammensetzung auch bei weiterem Wachstum in z-Richtung nicht mehr, sodass der Kontaktwinkel, wie beobachtet, konstant bleibt.

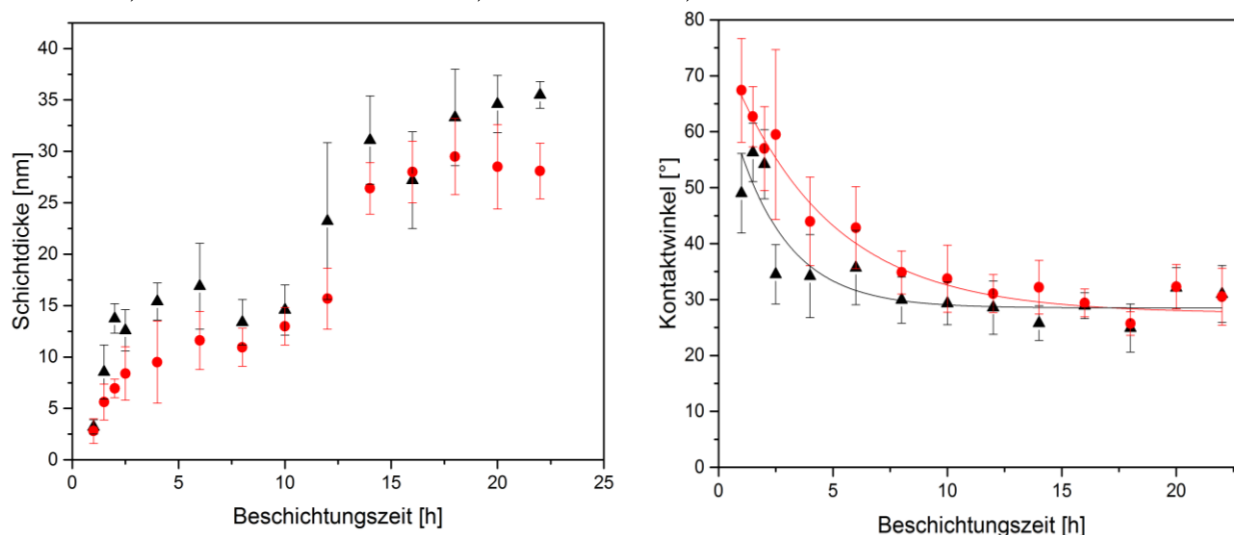


Abbildung 8-1: Schichtdicken (links) und Kontaktwinkel (rechts) von mit 1 mg/ml Dopamin beschichteten Kupfer mit (●) und ohne (▲) Vorbehandlung der Kupferplättchen mit 0,1 M H₂SO₄ bei unterschiedlichen Zeiten.

Um die chemischen Zusammensetzungen der Oberfläche besser zu charakterisieren, wurde die PDA-Beschichtung mit XPS untersucht. Die Zuordnung der Signale erfolgte analog zu ZANGMEISTER et al.^[184] Im Übersichtsscan (s. Abbildung 12-11 im Anhang) sind die zu erwartenden Signale für Kohlenstoff (285 eV), Stickstoff (399 eV) und Sauerstoff (531 eV) der PDA-Beschichtung sowie das Kupfersignal des Substrats (933 eV) zu erkennen. Dass das Substrat noch zu erkennen ist, liegt an der relativ dünnen Schichtdicke von 13,4 nm. In der Literatur ist bekannt, dass PDA-Schichten nicht homogen wachsen.^[184] Somit sind die Substratsignale vermutlich auf Regionen zurückzuführen, in denen die Schichtdicke etwas dünner ist, sodass mit der Eindringtiefe von etwa 10 nm noch Substrat detektiert werden kann. Die Detailscans der C1s-, N1s- und O1s-Regionen (s. Abbildung 12-12 im Anhang sowie Tabelle 8-1) weisen die nach ZANGMEISTER et al. zu erwartenden Signale auf.^[184] Dies sind für das C1s-Spektrum CH_x- sowie C-NH-Signale bei ca. 284,7 eV, C-O- sowie C-N-Signale bei 286,2 eV, C=O-Signale bei 288,2 eV und die $\pi \rightarrow \pi^*$ Shake-up-Satellitenpeaks bei ca. 290,5 eV. Die Shake-up-Satellitenpeaks entstehen durch die Überlappung der Elektronenwelle zwischen dem so genannten *frozen hole state*, der direkt nach der Ionisation

durch das Entfernen eines Elektrons aus der inneren Schale entsteht, und dem ionischen Grundzustand. Die Intensität eines Shake-up-Satellitenpeaks ist dabei von der Größe der vorhandenen aromatischen Systeme, ihrer Symmetrie und ihrer Polarität abhängig.^[185] Die prozentuale Verteilung der C1s-Signale zeigt, dass überwiegend aromatische sowie aliphatische Strukturen vorhanden sind, was der Struktur von Dopamin entspricht. Im O1s-Detailscan sind die erwarteten O=C-Signale bei 531,5 sowie die O-C-Signale bei 532,9 eV zu finden. Die prozentuale Verteilung zeigt durch das Verhältnis von C=O- zu C-O-Signalen, dass überwiegend Hydroxybenzolstrukturen (62,5%) statt Benzoquinonstrukturen (17,6%) vorliegen. Zusätzlich sind beim O1s-Detailscan noch Signale des Kupfer(II)-oxids bei 530,3 eV sowie im geringen Maße Wasser bei 535,8 eV zu beobachten. Da das Kupfersignal bereits im Übersichtsscan zu sehen war und Polydopamin ein sehr hydrophiles Material ist, sind so die zusätzlichen Peaks erklärbar. Der N1s-Detailscan weist Iminsignale bei 398,6 eV, sekundäre Amins signale bei 399,8 eV und primäre Amins signale bei 400,9 eV auf. Der hohe prozentuelle Anteil von sekundären Amins signalen im N1s-Detailscan liegt nahe, dass in PDA überwiegend zyklisierte Strukturen vorliegen.

Tabelle 8-1: XPS-Detailscans der C1s-, N1s- und O1s-Regionen einer PDA-Beschichtung (13,4 nm) auf Kupfer aus TRIS-Puffer mit Zuordnung und prozentuellem Anteil.

Element	Zuordnung	Bindungs- energie [eV]	fwhm	Prozentualer Anteil [%]
C	CH _x , C-NH ₂	284,7	1,4	62
	C-O, C-N	286,2	1,5	19,7
	C=O	288,2	1,6	15,2
	$\pi \rightarrow \pi^*$	290,5	3,0	3,1
N	R=N-R	398,6	1,4	33,4
	R ₂ -NH	399,8	1,2	60,5
	R-NH ₂	400,9	2,0	6,2
O	CuO	530,3	0,9	17,0
	C=O	531,5	1,6	62,5
	C-O	532,9	2,0	17,6
	H ₂ O	535,8	2,6	2,9

Zusätzlich wurden zur Charakterisierung der Oberflächen AFM-Messungen durchgeführt (s. Abbildung 8-2). Dafür wurden exemplarisch zwei dünne PDA-Schichten (je 12 nm) und zwei dickere PDA-Schichten (je 30 nm) untersucht. Das grundlegende Muster der Oberflächen ist für beide Schichtdicken vergleichbar: Es ist zu sehen, dass es sich nicht um eine homogene Beschichtung handelt, sondern um eine Ansammlung von kugelartigen Agglomeraten. Dies konnte bereits von BALL et al. für PDA-Beschichtungen auf Silizium nachgewiesen werden.^[116] Bei zunehmender ellipsometrisch bestimmter Schichtdicke nehmen sowohl die über AFM gemessene absolute Schichtdicke als auch die Rauigkeit zu. Interessant an der Rauigkeit ist, dass die gemessene Rauigkeit (in nm) mit der mittels Ellipsometrie gemessenen Schichtdicke (in nm) übereinstimmt. Dieser Zusammenhang konnte bereits in der Literatur für PDA-Beschichtungen auf Silizium beobachtet werden,^[116] wobei eine Erklärung für dieses Phänomen noch aussteht.

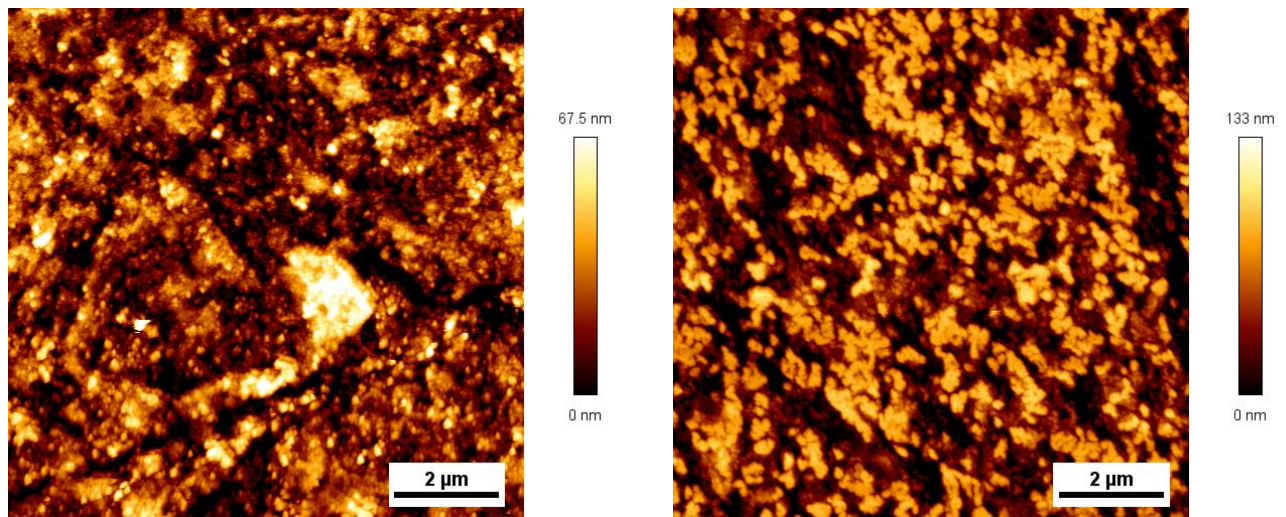


Abbildung 8-2: AFM-Höhenprofil von mit Dopamin (1 mg/ml) beschichteten Kupferproben in TRIS-Puffer. Links: 12 nm PDA-Schichtdicke, rechts: 30 nm Dopaminschichtdicke

Ein Vergleich mit AFM-Aufnahmen reiner polierter Kupfersubstrate (s. Abbildung 8-3) zeigt deutliche Unterschiede im Höhenprofil. Beim reinen polierten Kupfersubstrat sind noch die Schleifspuren in Form von Rillen und Partikeln (ca. 20 und 50 nm Durchmesser), bei denen es sich nach XPS-Messungen um Siliziumdioxidpartikel der Feinpolitur handelt, erkennbar. Nach der PDA-Beschichtung sind keine solchen Spuren mehr erkennbar, was sich auch durch Fehlen der Siliziumsignale im XPS bestätigen lässt. Dies weist auf eine erfolgreiche homogene Beschichtung im betrachteten Bereich hin. Die AFM-Messungen bestätigen somit die bereits auf anderen Materialien erhaltenen Erkenntnisse. Durch die Zunahme der Rauigkeit mit zunehmender Schichtdicke ist ein erhöhter Einfluss der Schichtdicke auf die elektrochemischen Eigenschaften zu erwarten, da der Anwuchs der Bakterien von der Oberflächenbeschaffenheit und der Elektronentransfer von der Leitfähigkeit der Elektrode abhängig ist. Da Dopamin ein Halbleiter ist, könnte eine höhere Schichtdicke negative Auswirkungen auf den Elektronentransfer haben.

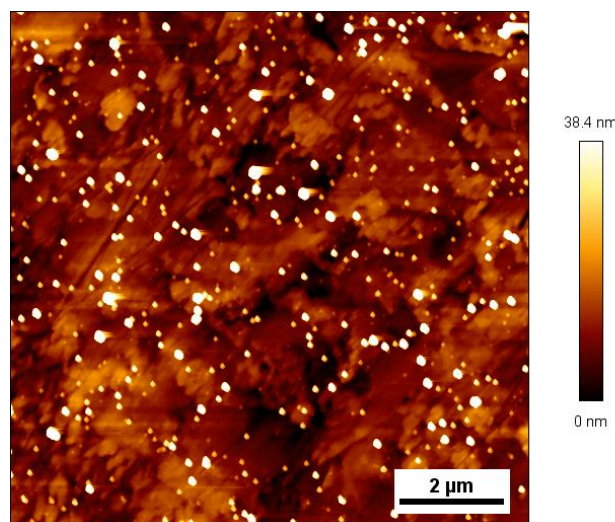


Abbildung 8-3: AFM-Höhenprofil von poliertem Kupfer.

Die Stabilität von PDA-Schichten wurde mit verschiedenen Methoden untersucht. Zunächst wurde die mechanische Stabilität getestet, indem mit in Wasser eingetauchten Wattestäbchen über die Oberfläche gewischt wurde. Dabei hat sich gezeigt, dass die PDA-Schichtdicke

konstant bleibt. Des Weiteren wurde die Oxidationsstabilität der beschichteten Kupfersubstrate in PBS bei pH 7,4 und 37 °C getestet. Tatsächlich schützt die PDA-Beschichtung die Kupferoberfläche vor Korrosion, da reines Kupfer bereits nach einer Stunde bei einem pH-Wert von 7,4 einen ellipsometrischen Befund liefert, der einer Schichtdicke von über 100 nm entspricht. Dies ist wahrscheinlich auf die Ausbildung einer Kupferphosphatschicht durch Reaktion des Kupfers mit PBS zurückzuführen, da diese die optischen Parameter der Kupferoberfläche genau wie eine Polymerschicht verändert. Ein weiteres Indiz für die Oxidation der Kupferoberfläche durch PBS stellt die sich grünblau verfärbende Kupferoberfläche dar, da Kupferphosphat diese Farbe aufweist. Eine genaue ellipsometrische Messung ist durch solch eine dicke raue Oxidschicht nahezu unmöglich, da somit die bei der Ellipsometrie benötigte Reflektanz der Probe nicht mehr gegeben ist. In den ersten drei Stunden bleiben die Schichtdicken der PDA-Beschichtungen konstant, erst danach beginnt das Wachstum der Oxidschicht. Ellipsometrisch messbar sind die beschichteten Proben bis zu fünf Stunden Lagerung in PBS, erst danach ist die Oxidschicht so dick, dass keine ellipsometrische Messung mehr möglich ist.

Um den Einfluss der Dopaminkonzentration auf die Schichtdicke zu untersuchen, wurden Kupferproben mit Dopamin mit 0,2 mg/ml bis 2,0 mg/ml in TRIS-Puffer beschichtet und die Schichtdicke und der Kontaktwinkel untersucht. Die Kontaktwinkel sind alle mit $43,5^\circ \pm 7,5^\circ$ vergleichbar, sodass von einer durchgängigen PDA-Beschichtung ausgegangen werden kann. Im Gegensatz zu den Kontaktwinkeln zeigen die Schichtdicken ein sehr unregelmäßiges Verhalten (s. Tabelle 8-2). Während für die Beschichtungen mit 1,0 bis 2,0 mg/ml ein Trend zu höheren Schichtdicken bei höheren Konzentrationen beobachtet werden kann, ist dies bei Konzentrationen unter 1,0 mg/ml bei den unbehandelten Kupferplättchen nicht mehr gegeben. Bei den mit Schwefelsäure vorbehandelten Proben weicht lediglich die mit 0,2 mg/ml beschichtete Probe von den Datenpunkten mit höheren Konzentrationen ab. Um auszuschließen, dass es sich bei den bis einschließlich mit 1,0 mg/ml beschichteten Proben um Ausreißer handelt, wurden diese Proben erneut unter denselben Bedingungen beschichtet, sodass für diese Proben nun sechs statt drei Messwerte vorliegen. Da die Messwerte reproduzierbar sind und die Standardabweichungen mit nur etwa 2 nm relativ gering sind, müssen die Resultate anders erklärt werden. BALL et al. konnten beispielsweise für 0,1 mg/ml Dopamin in TRIS-Puffer zeigen, dass kein Schichtwachstum stattfindet, erst die nächste von BALL et al. getestete Konzentration von 0,5 mg/ml zeigte ein erfolgreiches Schichtwachstum. Das Wachstum bei 0,5 mg/ml zeigte in den ersten 16 h zudem ein schnelleres Wachstum als die Schichten mit einer Konzentration von 2,0 mg/ml.^[116] Dies lässt darauf schließen, dass das Wachstum der Schichten bei geringen Konzentrationen anders abläuft als bei höheren.

Tabelle 8-2: Schichtdicke von Polydopaminbeschichtungen auf Kupfer nach 4 h Beschichtungszeit bei verschiedenen Konzentration in TRIS-Puffer. Vorbehandlung der Kupferplättchen mit (H₂SO₄) und ohne (oV) Schwefelsäure.

Konzentration [mg/ml]	Schichtdicke [nm]	
	oV	H ₂ SO ₄
0,2	13,4 ± 2,5	15,0 ± 2,5
0,5	20,6 ± 2,3	7,8 ± 3,1
1,0	15,4 ± 1,8	10,1 ± 4,0
1,5	22,4 ± 1,9	15,4 ± 1,3
2,0	38,7 ± 0,8	17,1 ± 1,5

Auch Struktureinflüsse beeinflussen die Ellipsometriemessungen, weil der Laserstrahl nicht ideal punktförmig ist, sondern eine Fläche abbildet. Sind innerhalb dieser Fläche verschiedene Schichtdicken durch Inhomogenität vorhanden, so sind auch innerhalb eines einzigen Messpunkts stärkere Streuungen vorhanden. Somit kann bei der Auswertung leicht auf eine homogene Beschichtung geschlossen werden, die u.U. gar nicht vorliegt. Dass die PDA-Beschichtung nicht homogen ist, zeigten bereits die AFM-Messungen in Abbildung 8-3. Ob die Widersprüchlichkeit der Ellipsometriemessungen bei verschiedenen Konzentrationen mit verschiedenen Rauigkeiten zusammenhängen, wurde mit weiteren AFM-Messungen untersucht. In Abbildung 8-4 sind die AFM-Messungen von Dopaminbeschichtungen auf Kupfer mit vergleichbarer Schichtdicke (ca. 12 nm) für die Konzentrationen 1,0 mg/ml und 0,2 mg/ml dargestellt. Zu sehen ist ein Unterschied in der Rauigkeit zwischen den einzelnen Proben. Entgegen der ursprünglichen Annahme ist die Oberfläche mit der geringeren Konzentration (Abbildung 8-4 rechts) deutlich glatter als die Oberfläche der höheren Konzentration (Abbildung 8-4 links). Es liegt somit auch bei mit niedriger Dopaminkonzentration beschichteten Proben eine vollständige Bedeckung vor. Die Rauigkeit der Oberfläche mit der geringeren Konzentration beträgt nur 5,5 nm, die der größeren Konzentration stattdessen 12,0 nm. Dies ist möglicherweise dadurch zu erklären, dass das Schichtwachstum bei geringeren Konzentrationen deutlich langsamer ist,^[110] sodass die im AFM zu sehenden Agglomerate erst bei höheren Konzentrationen gebildet werden. Wenn bei geringen Konzentrationen die Polymerisation gezielt an der Oberfläche stattfinden kann, ist es nur logisch, dass die Schichtdicken dort verhältnismäßig dicker sind. Bei höheren Konzentrationen kommen Agglomerate auch in der Lösung vor, welche von weiteren Dopaminmolekülen ebenfalls als Oberfläche angesehen werden können. ZANGMEISTER et al. konnten beispielsweise für sehr kurze Beschichtungszeiten unter 10 min und einer Konzentration von 1,0 mg/ml einen ähnlichen Trend für PDA-Beschichtungen auf Gold nachweisen: Bei geringen Beschichtungszeiten waren sehr glatte Oberflächen im AFM nachweisbar, bei zunehmender Beschichtungszeit waren zunehmend agglomerathaltige Oberflächen zu erkennen. Somit ist die zunehmende Agglomeratbildung nicht nur eine Funktion der Beschichtungszeit,^[184] sondern auch der Dopaminkonzentration.

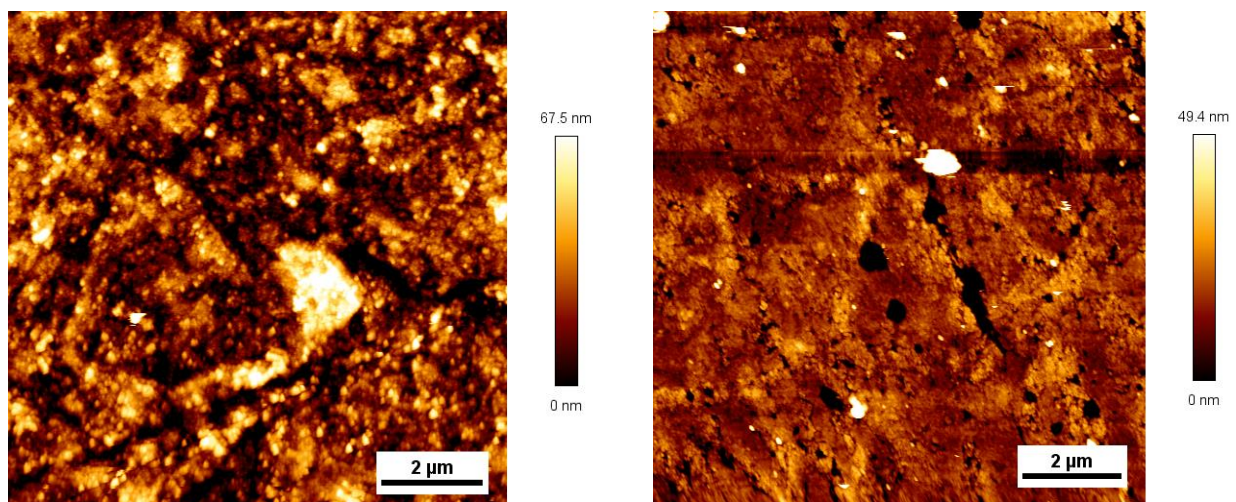


Abbildung 8-4: AFM-Messungen von mit ca. 12 nm Dopamin beschichteten Kupferproben in TRIS-Puffer. Links: 1,0 mg/ml Dopamin in TRIS-Puffer; rechts: 0,2 mg/ml Dopamin in TRIS-Puffer.

Die oberflächenspezifischen Untersuchungen der PDA-Beschichtungen auf Kupfer ergeben, dass eine Vorbehandlung der Kupfersubstrate mit Schwefelsäure ineffizient ist, da lediglich das Schichtwachstum etwas verzögert wird, aber ansonsten keine Unterschiede der Beschichtung feststellbar sind. Aus diesem Grunde werden bei weiteren Untersuchungen nur Kupfersubstrate ohne Vorbehandlung verwendet.

8.1.1 Einlagerung von Ferrocen in Dopamin

Dopamin ist nicht nur in der Lage, eine Autopolymerisation durchzuführen. Durch die im Dopamin enthaltenen funktionellen Gruppen können verschiedene Copolymerisationen durchgeführt werden. So konnten KANG et al. diverse Oberflächen mit Dopamin und Thiolen, Carbonsäuren, Dihydroxyphenolen oder sogar quartären Ammoniumgruppen funktionalisieren.^[38] Um die Leitfähigkeit der PDA-Beschichtungen zu steigern, wird in dieser Arbeit die Copolymerisation von 1,1'-Ferrocendialdehyd (FcdA) mit Dopamin auf Kupfer ohne Vorbehandlung untersucht. Da FcdA in TRIS-Puffer unlöslich ist, musste FcdA zunächst in Ethanol gelöst werden und anschließend zur Dopaminlösung hinzugegeben werden, d.h. es wurde ein Lösungsmittelgemisch TRIS-Puffer:Ethanol (80:20) eingesetzt. Zusätzlich wurde das Verhalten von reinen PDA-Schichten in diesem Lösungsmittelgemisch untersucht. Zur besseren Unterscheidung der in dieser Arbeit untersuchten PDA-Schichten, wird in diesem Kapitel in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (TRIS-Puffer bzw. das TRIS-Puffer-Ethanol Gemisch) von PDA_{TRIS} und PDA_{80/20} gesprochen. Die erhaltenen Schichtdicken und Kontaktwinkel für PDA_{80/20}-Schichten und mit FcdA modifiziertem Polydopamin (pDopaFc) sind Abbildung 8-5 zu entnehmen.

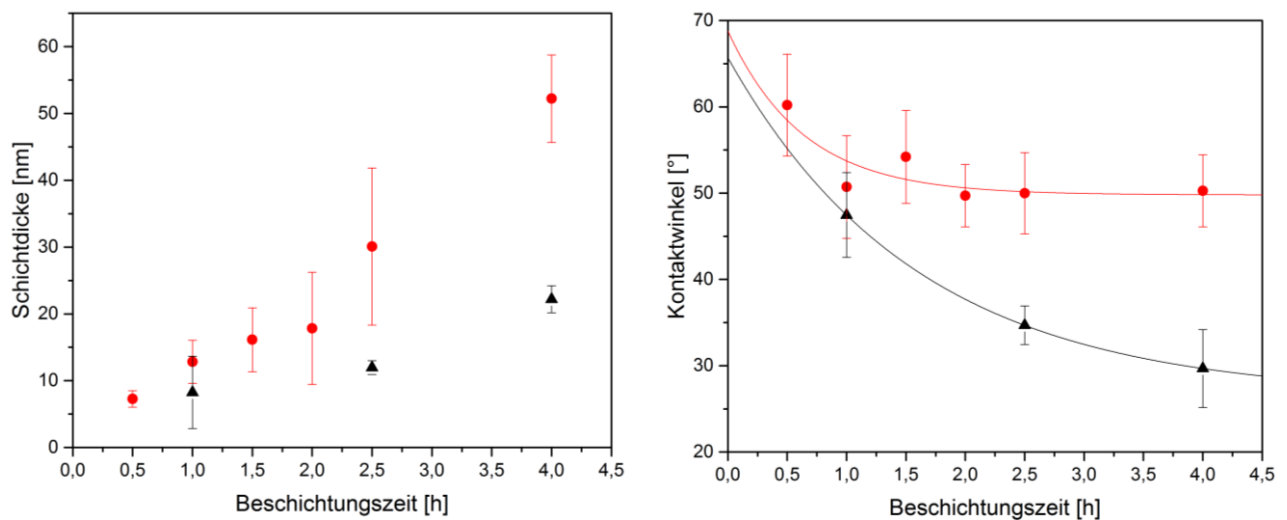


Abbildung 8-5: Schichtdicken (links) und Kontaktwinkel (rechts) von mit Dopamin (▲) und pDopaFc (●) beschichtetem Kupfer nach verschiedenen Beschichtungszeiten.

Zu beobachten ist ein sowohl für PDA_{80/20} als auch für pDopaFc ein Anstieg der Schichtdicke mit zunehmender Beschichtungszeit, was dem Verhalten von PDA_{TRIS} entspricht. Auch die Kontaktwinkel der beiden Varianten nehmen mit der Zeit analog zu PDA_{TRIS} ab. Ein Vergleich der absoluten Zahlenwerte zwischen PDA_{80/20} bzw. pDopaFc und PDA_{TRIS} zeigt allerdings deutlich, dass sich die Beschichtungen unterschiedlich verhalten. Allein durch die Veränderung des Lösungsmittels (PDA_{80/20}) findet ein schnelleres Schichtwachstum als bei PDA_{TRIS} statt. So ist für die Schichtdicke von PDA_{80/20} bereits nach vier Stunden mit etwa

22 nm eine etwas höhere Schichtdicke als in reinem TRIS-Puffer (ca. 15 nm ohne Vorbehandlung der Kupferplättchen) erreicht. Für PDA_{80/20} sind allerdings zu wenig Messpunkte aufgenommen worden, um ein zweistufiges Wachstum verifizieren zu können. Durch die Zugabe von FcdA ist nochmals ein schnelleres Wachstum der pDopaFc-Schichtdicke im Vergleich zu den beiden PDA-Varianten zu beobachten (s. Abbildung 8-5 links). Trotz des schnellen Wachstums kann allerdings immer noch ein zweistufiges Wachstum der Schichtdicke bei pDopaFc interpretiert werden, wobei bei pDopaFc das Plateau einer konstanten Schichtdicke bereits nach ca. 1,5 h erreicht ist. Aufgrund der hohen Fehlerbalken sollten zur Verifizierung dieser Annahme in zukünftigen Arbeiten mehr Messpunkte im Bereich von 1,0 bis 2,5 h aufgenommen werden. Die deutlich höheren Schichtdicken für pDopaFc sind vermutlich auf die zusätzlichen Quervernetzungen, die durch die Reaktionen der Aldehydgruppen des FcdA mit den primären Amingruppen des Dopamins entstehen (s. Abbildung 8-6). Während bei reinen PDA-Schichten Quervernetzungen nur über die in Abbildung 8-6 dargestellte Monomereinheit mit dem Index m eine andere Ebene erreicht werden kann, ist dies bei pDopaFc auch über die Untereinheit q möglich.

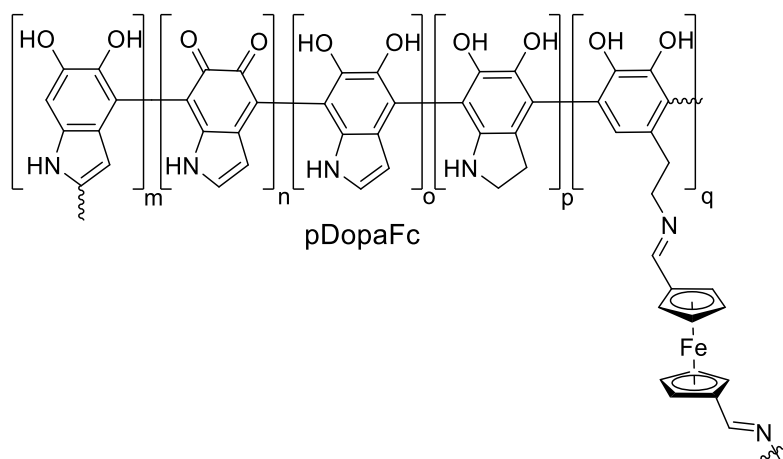


Abbildung 8-6: Strukturformelvorschlag für pDopaFc.

Bei den Kontaktwinkeln ist zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln der reinen PDA-Beschichtungen kein Unterschied erkennbar: nach ca. vier Stunden ist bei Beschichtungen mit PDA_{80/20} ein Kontaktwinkel von ca. 30° erreicht, der dann konstant bleibt. Dieser Wert liegt so nahe an den Kontaktwinkeln der PDA_{TRIS}-Beschichtungen (ca. 25-30°), dass davon ausgegangen werden kann, dass sich die Beschichtungen chemisch nicht unterscheiden. Bei Zugabe von FcdA sinkt der Kontaktwinkel nur innerhalb der ersten Stunde und stagniert anschließend mit ca. 50° bei einem deutlich höheren Wert. Dies ist auf die geringere Hydrophilie von Ferrocen im Vergleich zu Polydopamin zurückzuführen und deutet auf eine erfolgreiche Einlagerung des Ferrocens hin. Mittels EDX konnte die erfolgreiche Einlagerung von Ferrocen in die PDA-Schichten bestätigt werden. Der Eisen-Gehalt (in Atomprozent) der mit pDopaFc beschichteten Proben war mit einem durchschnittlichen Wert von 0,126% deutlich höher als 0,016%, was für reine PDA_{80/20}-Schichten erhalten wurde. Die Tatsache, dass der Mittelwert für die reine Polydopaminbeschichtung von Null verschieden ist, liegt lediglich an einer von fünf Messungen, sodass diese Messung auf eine Kontamination der Probe hindeutet, was möglicherweise auf den Transport in demselben 24 well plate mit den pDopaFc-Beschichtungen zurückzuführen ist.

Ein detaillierter Vergleich der chemischen Zusammensetzung der PDA_{TRIS}-, PDA_{80/20}- und pDopaFc-Beschichtungen wurde mittels XPS-Messungen durchgeführt. Die Übersichtsscans sowie die Detailscans der C1s-, N1s-, O1s- sowie der Fe2p-Region der PDA_{80/20}- und pDopaFc-Beschichtungen sind im Anhang aufgeführt (s. Abbildung 12-13 bis Abbildung 12-16). Die Ergebnisse der prozentuellen Verteilungen der einzelnen Signale sind in Tabelle 8-3 aufgeführt.

Schon zwischen den beiden PDA-Beschichtungen sind signifikante Unterschiede sichtbar, was aufgrund der ähnlichen Kontaktwinkel nicht erwartet wurde. Zunächst sind im C1s-Detailscan weniger aliphatische und aromatische Strukturen (284,7 eV) für die PDA_{80/20}-Beschichtungen im Vergleich zur PDA_{TRIS}-Beschichtung zu beobachten. Dies ist möglicherweise auf die Einlagerung von Ethanol zurückzuführen. Während die Einlagerung des TRIS-Puffers bereits bekannt ist,^[110] wurde die Einlagerung von Ethanol bisher noch nicht beschrieben. Eine Einlagerung von Ethanol wäre allerdings denkbar, da DELLA VECCHIA et al. Carboxylsäuregruppen im Reaktionspfad von Dopamin nachweisen konnten,^[110] die mit Ethanol reagieren könnten. Andererseits sind mehr $\pi \rightarrow \pi^*$ Shake-up-Satellitenpeaks bei den PDA_{80/20}-Strukturen nachweisbar, was gegen eine Einlagerung des aliphatischen Ethanols sprechen würde. Allerdings ist die Intensität der $\pi \rightarrow \pi^*$ Shake-up-Satellitenpeaks, wie bereits in Kapitel 8.1 S. 76 erwähnt, nicht nur von der Zusammensetzung, sondern auch von anderen Faktoren abhängig.^[185] Der N1-Detailscan zeigt zum einen für beide PDA-Beschichtungen identische Anteile an primären Aminen zum anderen unterscheiden sich die Anteile an sekundären Aminen und Imine um jeweils 6% voneinander. Somit ist der Anteil der zyklisierten Formen der beiden PDA-Varianten vergleichbar, allerdings liegt bei PDA_{TRIS} mehr Imin vor. Zuletzt unterscheiden sich die O-C- und O=C-Signale der beiden PDA-Beschichtungen. Hierbei ist bei PDA_{80/20} das Verhältnis von O=C zu O-C deutlich auf Seiten der Einfachbindung, während bei PDA_{TRIS} deutlich mehr Doppelbindungen vorliegen. Dies könnte ein weiteres Indiz für die Einlagerung von Ethanol in die PDA_{80/20}-Beschichtung darstellen. Der CuO-Peak bei 530,3 eV ist allerdings nur bei PDA_{TRIS} zu beobachten (s. Tabelle 8-1). Es kann somit gezeigt werden, dass bereits das Lösungsmittel einen starken Einfluss auf die Zusammensetzung der PDA-Beschichtungen hat, was sich besonders im O1-Detailscan widerspiegelt und vermutlich auf eine Einlagerung von Ethanol in die PDA_{80/20}-Schichten zurückzuführen ist.

Die XPS-Messungen der PDA_{80/20} und der pDopaFc-Beschichtungen ähneln sich, abgesehen vom in den Übersichtsscans (Abbildung 12-13 und Abbildung 12-15 im Anhang) nur für die pDopaFc-Beschichtung nachweisbaren Eisensignal, schon mehr. Das Eisensignal bei 708,0 eV des Fe2p-Detailscan (s. Abbildung 12-16 oben links im Anhang) ist als Ferrocenpeak identifizierbar,^[186] was auf eine erfolgreiche Einlagerung des Ferrocens hindeutet. Die prozentualen Zusammensetzungen der weiteren Elemente (C, N, O, Cu) liegen jeweils maximal 2% auseinander, was durch die chemische Ähnlichkeit der PDA_{80/20}- und pDopaFc-Beschichtungen erklärbar ist. Die geringen Kupferanteile von 3,0% für die PDA- und 2,1% für die pDopaFc-Beschichtung weisen auf eine ebene Beschichtung hin. Die Ergebnisse der C1s-, N1s- und O1s-Spektren (s. Abbildung 12-14 und Abbildung 12-16 im Anhang) sind in Tabelle 8-3 aufgelistet.

Tabelle 8-3: XPS-Detailscans der C1s-, N1s- und O1s-Regionen einer PDA_{TRIS}-Beschichtung (13,4 nm), PDA_{80/20}-Beschichtung (19,8 nm) sowie einer pDopaFc-Beschichtung (13,5 nm) auf Kupfer mit Zuordnung und den jeweiligen prozentuellen Anteilen.

Element	Zuordnung	Bindungs- energie [eV]	PDA _{TRIS} [%]	PDA _{80/20} [%]	pDopaFc [%]
C	CH _x , C-NH ₂	284,7	62	52,2	59,8
	C-O, C-N	286,1	19,7	26,1	25,2
	C=O	288,2	15,2	14,8	13,0
	$\pi \rightarrow \pi^*$	290,7	3,1	7,0	2,0
N	R=N-R	398,7	33,4	27,0	23,7
	R ₂ -NH	399,9	60,5	66,5	70,3
	R-NH ₂	400,4	6,2	6,5	6,0
O	O=C	531,6	17,0	45,8	85,2
	O-C	533,2	62,5	52,3	12,7
	H ₂ O	535,2	17,6	1,9	2,1

Ein deutlicher Unterschied der beiden Beschichtungen ist im Signal bei 284,7 eV des C1s-Spektrums sowie der Signale bei 531,6 und 533,2 eV des O1s-Spektrums. Der Vergleich dieser Signale zeigt für die pDopaFc-Beschichtung einen höheren Anteil aromatischer und aliphatischer Strukturen, also Kohlenstoff in C-C- und C-H-Bindungen, was auf die Einlagerung der Ferroceneinheit zurückzuführen ist. Dem widerspricht auf den ersten Blick die niedrigeren $\pi \rightarrow \pi^*$ Shake-up-Satellitenpeaks der pDopaFc-Beschichtung, aber wie bereits in Kapitel 8.1 S. 76 berichtet, sind die Intensitäten der $\pi \rightarrow \pi^*$ Shake-up-Satellitenpeaks von unterschiedlichen Faktoren abhängig. Der geringere Anteil der O-C-Spezies der pDopaFc-Beschichtung im O1s-Detailscan ist auf einen niedrigeren Anteil an Dihydroxyspezies im Verhältnis zu den Benzoquinonspezies zurückzuführen. Dies ist möglicherweise auf die Redoxaktivität des Ferrocens zurückzuführen, welche die Dihydroxyspezies zum Benzoquinon oxidieren kann. Die Redoxreaktion des Benzoquinons ist am Beispiel des Dopamins in Abbildung 8-7 dargestellt.

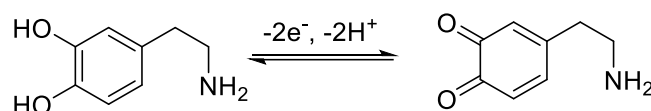


Abbildung 8-7: Redoxreaktion des Benzoquinons am Beispiel von Dopamin.^[112]

Die Signale bei 398,7 eV und 399,9 eV der N1s-Detailscans zeigen einen geringfügig höheren Gehalt an primären Aminen und einen geringfügig geringeren Anteil an doppelt gebundenem Stickstoff der pDopaFc-Beschichtungen im Vergleich zu den PDA-Beschichtungen. Dies stellt möglicherweise einen Hinweis dar, dass die Zyklisierung des Dopamins durch die Einlagerung des Ferrocens teilweise verhindert wird. Dies wäre wiederum auf die Redoxaktivität des Ferrocens zurückzuführen, sollte allerdings in zukünftigen Arbeiten genauer untersucht werden.

Auch für die PDA_{80/20}-Beschichtungen und die pDopaFc-Beschichtungen wurden AFM-Messungen zur weiteren Charakterisierung der Oberfläche durchgeführt (s. Abbildung 8-8, jeweils 12 nm Schichtdicke). Hierbei ist zu beobachten, dass die PDA_{80/20}-Beschichtungen

keine Anzeichen für Agglomerate zeigen wie die Beschichtungen im reinen TRIS-Puffer (s. Abbildung 8-8 links). Stattdessen werden sehr homogene Oberflächen gebildet, deren Rauheit $7,2 \pm 2,8$ nm bei einer Schichtdicke von 12,3 nm beträgt. Diesen Einfluss von Alkoholen konnten BALL et al. bereits für die Zugabe von Polyvinylalkohol bei der Beschichtung von PDA auf Silizium in TRIS-Puffer zeigen.^[116] Da sich sowohl Substrat als auch die Art des Alkohols unterscheiden, scheint der Effekt durch eine Interaktion des Alkohols mit dem Dopamin hervorgerufen zu werden. Da in Dopamin selbst Hydroxygruppen vorzufinden sind, die bei der Polymerisation von Dopamin mit dem Dopamin interagieren, ist eine Reaktion mit dem Ethanol im hier verwendeten Lösungsmittelgemisch nicht auszuschließen. In manchen Arbeiten wird ebenfalls von einer Reaktion mit dem TRIS-Puffer berichtet, wobei es zur Ausbildung einer kovalenten Bindung kommt.^[110] Bei den pDopaFc-Beschichtungen ändert sich die Oberflächentopografie erneut (s. Abbildung 8-8 rechts, für eine 12,2 nm dicke Schicht). Nun ist eine homogene Oberfläche mit vereinzelt Agglomeraten erkennbar. Die Rauigkeit ist mit $6,5 \pm 3,7$ nm trotz der Agglomerate gering.

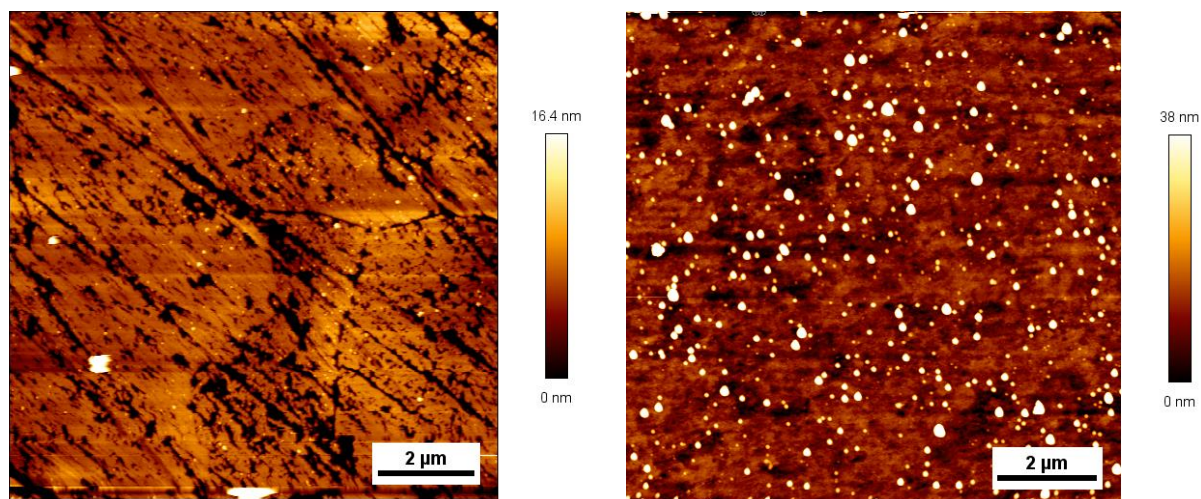


Abbildung 8-8: AFM-Messung einer Dopaminbeschichtung (12,3 nm) auf Kupfer aus 80:20 TRIS-Puffer/Ethanol (links) und einer pDopaFc-Beschichtung (12,2 nm) auf Kupfer aus 80:20 TRIS-Puffer/Ethanol (rechts).

Um zu überprüfen, ob es sich bei den einzelnen Agglomeraten um Zusammenballungen von Ferrocen-Einheiten aufgrund ihrer geringeren Hydrophilie handelt, wurden ein Mapping mittels EDX durchgeführt und mit der dazugehörigen REM-Messung derselben Stelle verglichen (s. Abbildung 8-9). In der REM-Aufnahme sind wenn auch schwach die Agglomerate aus dem AFM wiedererkennbar (Kennzeichnung durch blaue Kreise in Abbildung 8-9 links). Beim Vergleich der REM-Aufnahme mit dem EDX-Mapping fällt auf, dass die Elementverteilung für Eisen nicht die Agglomerate zeigt, sondern eine annähernd homogene Verteilung, wie sie auch für Kohlenstoff in derselben Probe oder auch für Kohlenstoff reiner Dopaminbeschichtungen erhalten wird (s. Abbildung 12-8 im Anhang). Eine abschließende Erklärung für die Agglomerate in pDopaFc konnte in dieser Arbeit nicht gefunden werden.

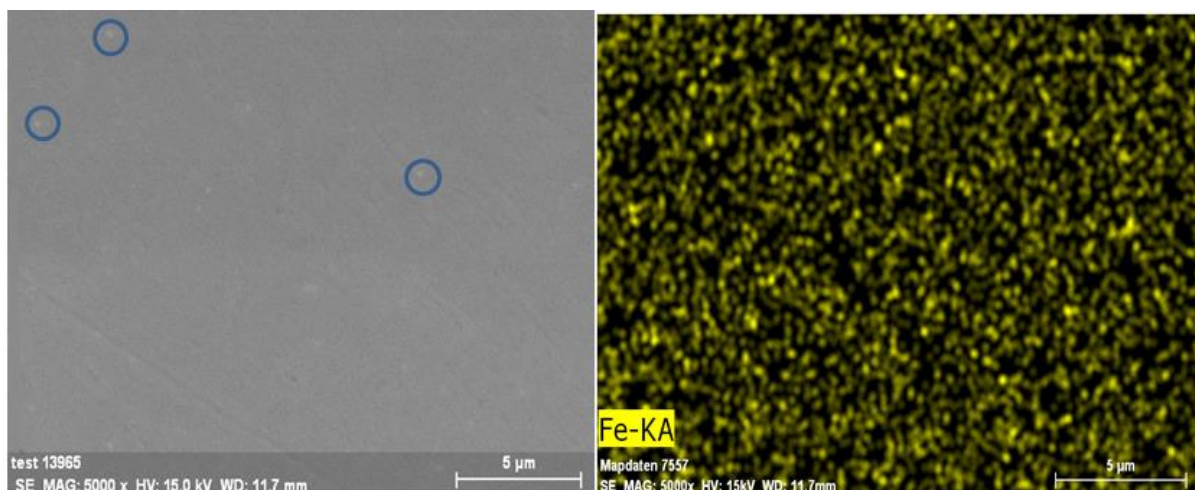


Abbildung 8-9: Links: REM-Aufnahme einer mit pDopaFc beschichteten Kupferprobe mit Kennzeichnung einiger Agglomerate durch blaue Kreise; rechts: EDX-Mapping derselben Stelle des Elements Eisen.

8.2 Elektrochemische Messungen dopaminbasierter Beschichtungen

8.2.1 Zykelvoltammogramme dopaminbasierter Beschichtungen auf Kupfer

Analog zu den anderen Beschichtungen wurden auch bei den Polydopamin-beschichtungen CVs mit Riboflavin aufgenommen. Dabei wurden aus TRIS-Puffer generierte PDA-Beschichtungen auf Kupfer verschiedener Schichtdicken näher untersucht (s. Abbildung 8-10). Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die CVs alle auf den Umkehrpunkt bei -0,15 V normiert. Für den oxidativen Peak ist deutlich erkennbar, dass dieser bei höheren Schichtdicken ausgeprägter ist. Ein Ladungstransfer ist also möglich. Durch die bei den dünneren Schichten teils nur schwach ausgeprägten oxidativen Peaks, war eine Bestimmung der Peakseparation nur für die dicken Schichten von etwa 40 nm durchführbar. Hierbei ergab sich eine Peakseparation von 56,5 mV, was nach Gl. 5-4 einem Elektronentransfer mit $n = 1$ entspricht.^[131] Da es sich bei Riboflavin um einen Zwei-Elektronen-Transfer-Agent handelt, ist somit davon auszugehen, dass die Elektronen zunächst vom Riboflavin auf das PDA und anschließend in einem Einelektronentransfer auf die Elektrode übertragen werden.

Des Weiteren verlaufen alle Diagramme mit Polydopaminbeschichtungen in einer leichten Schräglage, was auf einen internen Widerstand im Vergleich zu reinem Kupfer hindeutet. Bei den Dopaminbeschichtungen ist außerdem zu sehen, dass bei der dicksten Schicht (40 nm) ein höherer Abstand der oxidativen und reduktiven Kurven außerhalb der Peaks zu erkennen ist, was zusätzlich auf ein zunehmend kapazitives Verhalten der dickeren PDA-Schichten hinweist. Dieses Verhalten ist dadurch zu erklären, dass es sich bei Polydopamin durch die aromatischen Strukturen um einen Halbleiter handelt,^[116] der Ladungen in den aromatischen Strukturen speichern kann. Es ist somit eher von pseudokapazitivem Verhalten zu sprechen. Da die Peaks allerdings trotzdem klar erkennbar sind, ist eine weiterführende elektrochemische Analyse interessant.

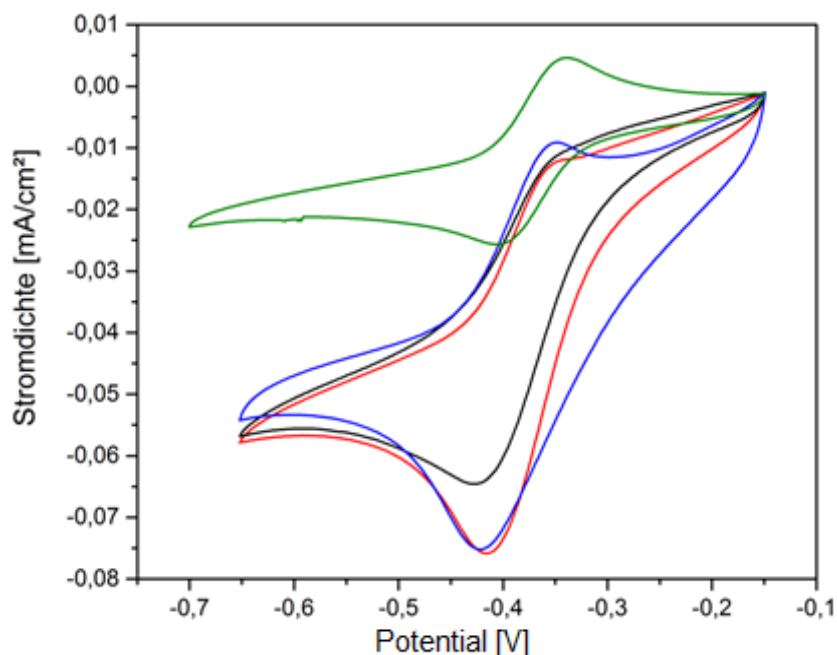


Abbildung 8-10: CVs von Polydopaminbeschichtungen aus TRIS-Puffer auf Kupfer. Blau: 40 nm, rot: 15 nm, schwarz: 6 nm, grün: reines Kupfer.

Bei den pDopaFc-Beschichtungen ist ein anderer Trend erkennbar: Es ist zu sehen, dass mit zunehmender Schichtdicke ein isolierender Charakter zu sehen ist, da die Peaks mit zunehmender Schichtdicke verschwinden (s. Abbildung 8-11). Die ermittelten Peakdifferenzen sind 75 mV für 13 nm und 166 mV für 23 nm. Da die Peakdifferenz von der Anzahl der übertragenen Elektronen n abhängt nach $57 \text{ mV}/n$ ergeben die hier ermittelten Peakdifferenzen somit gebrochene Werte für n . Dies spricht für einen gehemmten Ladungstransfer.^[131] Da die Peakdifferenz mit zunehmender Schicht größer wird, kann davon ausgegangen werden, dass der Ladungstransfer zunehmend gehemmt wird, bis bei spätestens 53 nm Schichtdicke vollständige Isolierung eintritt. Dies ist möglicherweise dadurch zu erklären, dass die Ferrocen-Einheiten bei zunehmender Schichtdicke auf beiden Seiten durch die Aldehydgruppe quervernetzt wurden. Somit könnte die Beweglichkeit der Ferroceneinheiten eingeschränkt werden, sodass ein Ladungstransfer gehemmt ist. Es ist aus der Literatur bekannt, dass eine gute Beweglichkeit der redoxaktiven Gruppen den Elektronentransfer fördert.^[144] Der Vergleich mit den CVs der Dopaminbeschichtungen (s. Abbildung 8-10) zeigt allerdings auch, dass bei den dünnen pDopaFc-Beschichtungen ein geringerer Widerstand vorhanden ist, was an der geringeren Schräglage zu erkennen ist. Im Vergleich zu reinem Kupfer ist allerdings immer noch ein höherer Widerstand vorhanden. Ein höherer Widerstand könnte sich positiv auf die Oxidationsstabilität von Kupfer auswirken, was im folgenden Kapitel 8.2.2 untersucht wird. Allerdings könnte sich ein höherer Widerstand negativ auf die Leistungsfähigkeit der mit elektroaktiven Bakterien besiedelten beschichteten Elektroden in den Elektrolysezellen auswirken, was in Kapitel 8.2.3 näher untersucht wird.

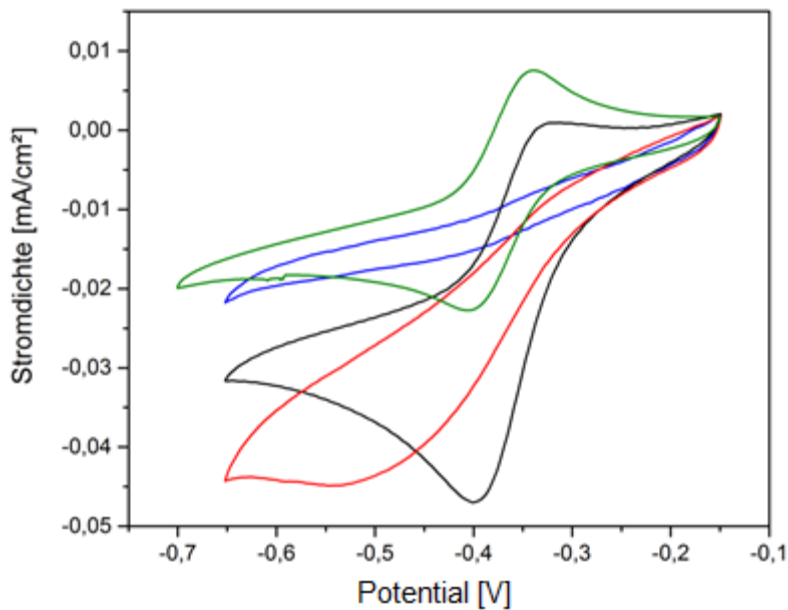


Abbildung 8-11: CVs von pDopaFc-Beschichtungen auf Kupfer. Blau: 53 nm, rot: 23 nm, schwarz: 13 nm, grün: reines Kupfer.

8.2.2 Linear-Sweep Voltammogramme dopaminbasierter Beschichtungen

Die LSVs der aus TRIS-Puffer generierten PDA-Beschichtungen auf Kupfer weisen einen wenig reproduzierbaren Verlauf auf. In Abbildung 8-12 sind die erhaltenen LSVs von Dopaminbeschichtungen vergleichbarer Schichtdicke (exemplarisch für dünne Schichten von 6,0-9,6 nm) dargestellt. Zu sehen ist, dass es zu einer sehr unregelmäßigen Ausbildung von Peaks kommt. Im Falle des roten Graphen (9,6 nm) ist gar kein Peak zu sehen, während bei dem blauen Graph (7,3 nm) sogar drei Peaks erkennbar sind. Diese überlagern den generellen Verlauf des LSV, für den bis zum Start der Kupferoxidation die Stromdichte auf der Nulllinie verlaufen sollte. Anschließend sollte die Stromdichte immer schneller steigen, bis ein linearer Verlauf zu erkennen ist. Dieser Verlauf ist hier nur für zwei der vier Polydopaminbeschichtungen zu erkennen.

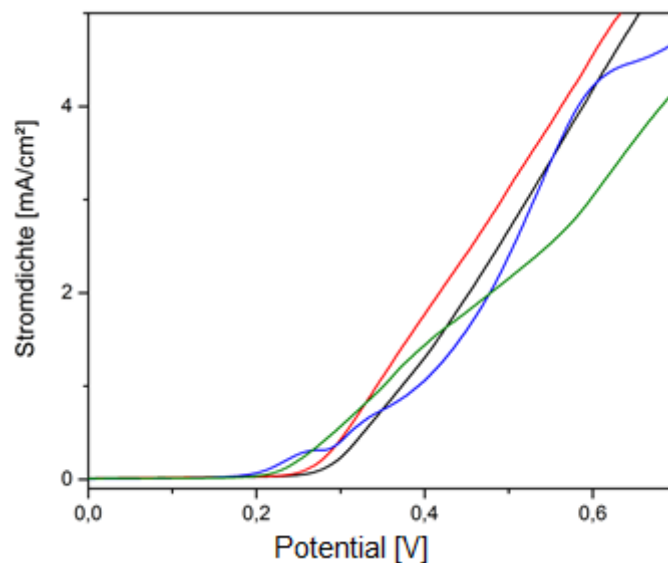


Abbildung 8-12: LSV von PDA-Beschichtungen auf Kupfer vergleichbarer Schichtdicke. Blau: 7,3 nm; rot: 9,6 nm, schwarz: 7,4 nm, grün: 6,0 nm.

Dieser wenig reproduzierbare Verlauf ist auch bei dickeren Schichten wiederzufinden und ist unabhängig von der Vorbehandlung der Kupferplättchen. Zwar ist ein genereller Trend von höheren Startpotentialen der Kupferoxidation bei höheren Schichtdicken zu erkennen (s. Tabelle 8-4). Allerdings sind durch die gelegentlichen Peaks sehr hohe Standardabweichungen vorhanden, sodass man nicht von einem klaren Trend sprechen kann.

Tabelle 8-4: Startpotentiale der Kupferoxidation von mit PDA beschichteten Kupferplättchen in Abhängigkeit der Schichtdicke.

Schichtdicke [nm]	Startpotential [mV]
7 ± 2	284 ± 45
13 ± 2	310 ± 74
25 ± 5	352 ± 58

Eine mögliche Ursache der verschiedenen Peaks sind die unterschiedlichen für Dopamin möglichen Redoxreaktionen (s. Abbildung 8-13). Diese können auch elektrochemisch initiiert werden.

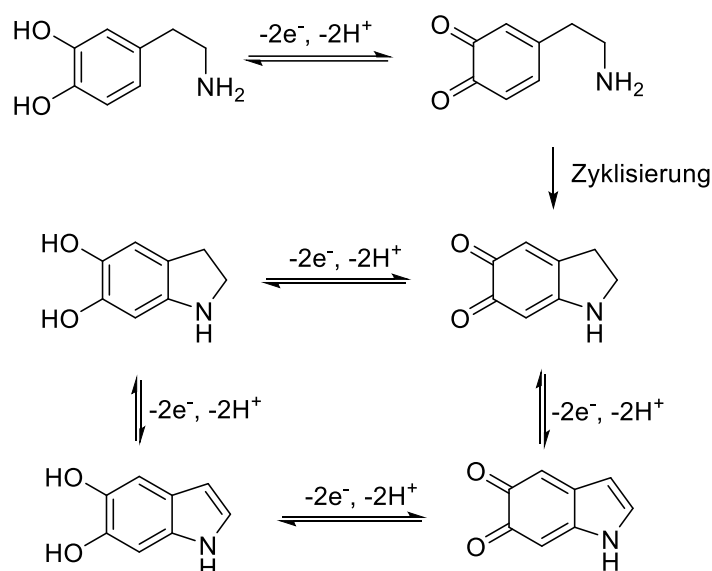


Abbildung 8-13: Reaktionsschema der verschiedenen in Dopamin möglichen Redoxreaktionen.^[112]

Da die Peaks der PDA-Beschichtungen bei Kupfer durch die Kupferoxidation selbst überlagert werden, wurden PDA-Beschichtungen auf Edelstahl angefertigt und ebenfalls mittels CVs untersucht. Die bei den LSVs der PDA-Beschichtungen auf Kupfer unregelmäßig auftauchenden Peaks lassen sich grob in drei Kategorien einteilen: Peaks bei ca. 0,25 V, 0,35 V und/oder 0,60 V. Die CVs der mit PDA beschichteten Edelstahlsysteme zeigen allerdings Peaks bei 0,47 V und 0,95 V gegen Ag/AgCl (s. Abbildung 8-14). Dies sind zum einen weniger Peaks als die LSVs der Polydopaminbeschichtungen erwarten ließen. Zum anderen liegt der Peak bei 0,95 V gegen Ag/AgCl bei einem Potential, das außerhalb des im LSV betrachteten Bereichs liegt, und der Peak bei 0,47 V gegen Ag/AgCl liegt bei einem Bereich, wo im LSV kein Peak beobachtet wurde. Da sich die Peaks im CV auf mit PDA beschichtetem Edelstahl nicht mit den im LSV beobachteten Peaks auf mit PDA beschichtetem Kupfer übereinstimmen, ist von unterschiedlichen Spezies in Abhängigkeit vom Material auszugehen. Dies widerspricht der aus der Literatur getroffenen Aussage, dass die Zusammensetzung von Polydopamin unabhängig von der beschichteten Oberfläche ist^[106]. In

der Literatur wurde allerdings noch nicht die Zusammensetzung der PDA-Beschichtungen unter elektrochemischem Einfluss untersucht, was eine mögliche Erklärung der Abweichungen darstellt. Des Weiteren sind diese beiden Peaks nur im oxidativen Teil des ersten Zyklus sichtbar, was bedeutet, dass die stattfindende Reaktion irreversibel ist.

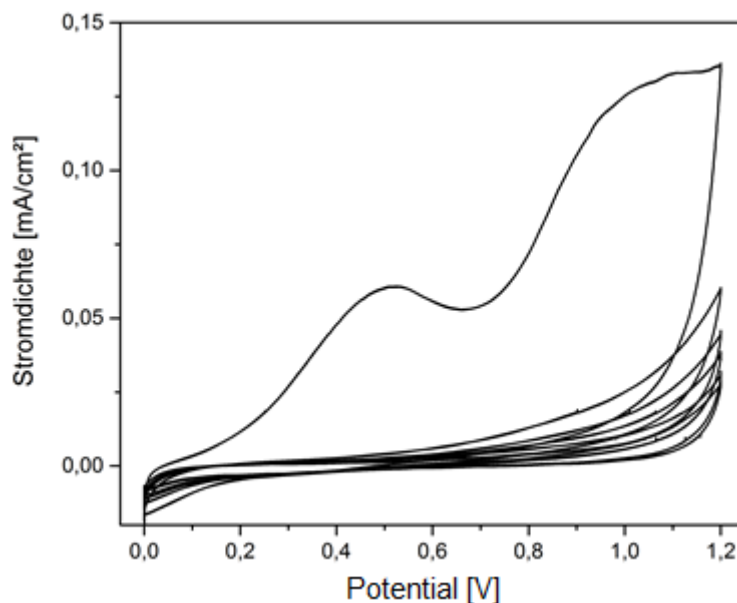


Abbildung 8-14: CV einer mit 32 nm Polydopamin beschichteten Edelstahlelektrode in einer 0,1 M KNO_3 -Lösung.

Um die stattfindende Reaktion zu identifizieren wurden Ramanspektren von mit PDA beschichteten Kupfersubstraten vor und nach den CVs durchgeführt (Beispielhafte Darstellung zweier Spektren s. Abbildung 12-7 im Anhang). Die Auswertung der Ramanspektren sowie der Vergleich der Bandenintensität vor und nach dem CV sind in Tabelle 8-5 dargestellt. Die Zuordnung der Banden erfolgte in Anlehnung an CIUBUC et al., die Ramanspektroskopie an mit Dopamin modifizierten Silber-Nanopartikeln durchgeführt haben.^[187] Hierbei ist zu erkennen, dass vor allem aliphatische C-C-Deformations- und Vibrations- (650 und 335 cm^{-1}) sowie die aliphatische C-H-Deformationsschwingung (650 cm^{-1}) nach dem CV abnehmen, während die N-H-Drehschwingung (925 cm^{-1}) und Ringdeformationsschwingungen (970 cm^{-1}) nach dem CV zunehmen. Dies deutet darauf hin, dass zunehmend Ringstrukturen auftreten, während gleichzeitig die aliphatischen Strukturen abnehmen. Auch die Zunahme der N-H-Drehschwingungen deutet auf eine zunehmende Zyklisierung hin, da das primäre Amin, nicht zur Bande beiträgt, das sekundäre Amin in der zyklisierten Form hingegen schon. Dies alles weist darauf hin, dass die Zyklisierung, welche der einzige irreversible Schritt in Abbildung 8-13 ist, elektrochemisch induziert wird. Dies ist im CV von beschichtetem Edelstahl in Form der beiden oxidativen Peaks zu erkennen. Der zweite Peak ist vermutlich auf die Bildung der Indolform zurückzuführen. Dieser Schritt ist zwar in Abbildung 8-13 als reversibel dargestellt, allerdings sind im CV klar zwei irreversible oxidative Peaks zu erkennen und die Abnahme der Streckschwingung des Benzoquinons (1745 cm^{-1}) zeigt, dass keine zusätzlichen Benzoquinonstrukturen durch Oxidation gebildet werden. Für die Redoxreaktion des Benzoquinons konnte bereits 1967 von HAWLEY et al. für Adrenalin, welches wie Dopamin zu den Catecholaminen gehört, nur bei einem pH-Wert von 1 eine vollständige Reversibilität nachgewiesen werden^[113], sodass davon auszugehen ist, dass auch die Indolbildung nur unter anderen als hier vorliegenden Bedingungen reversibel ist. Insgesamt betrachtet sind die in Abbildung 8-13 dargestellten Redoxreaktionen nicht als

vollständig reversibel anzusehen, vor allem die Zyklisierungsreaktion verläuft unter Anlegen einer Spannung irreversibel.

Tabelle 8-5: Banden im Ramanspektrum von Dopaminbeschichtungen auf Kupfer und die Veränderung der Peaks vor und nach dem CV.

Verschiebung [cm ⁻¹]	Veränderung Peakhöhe (nach CV)	Zuordnung
335	weniger	C-C-Wippschwingung aliphatischer Ketten
535	stärker	C-H-Ringdeformationsschwingung in der Ebene
650	verschwindet	C-H-Vibrations- und C-C-Wippschwingung aliphatischer Ketten
800	stärker	C-H-Ringdeformationsschwingung aus der Ebene
925	stärker	N-H-Twist
970	stärker	Ringdeformationsschwingung
1085	gleich	C-N-Streckschwingung
1185	gleich	O-H-Schaukelschwingung, schwache Ringatmung
1330	gleich	aromatische C-H-Ringdeformation in der Ebene
1555	gleich	aromatische Ringschwingung
1595	gleich	Streckschwingung Keton
1750	schwächer	Streckschwingung Benzoquinon

Die LSVs der pDopaFc-Beschichtungen auf Kupfer sind deutlich einfacher auszuwerten als die der PDA-Beschichtungen. Die LSVs drei verschiedener pDopaFc-Schichtdicken sowie das LSV von reinem Kupfer sind in Abbildung 8-15 dargestellt und weisen den erwarteten Kurvenverlauf auf. Es sind keine zusätzlichen Peaks zu sehen, die der Zyklisierungsreaktion zugeordnet werden können, wie für PDA_{TRIS} beschrieben (s. S. 88/89). Dies stellt neben der XPS-Messung (s. Kapitel 8.1.1, S. 82/83) einen weiteren Hinweis dar, dass die Ferroceneinheit die Zyklisierungsreaktion unterbinden kann. Es ist zu sehen, dass der Beginn der Kupferoxidation im Vergleich zu reinem Kupfer erst bei deutlich höheren Potentialen beginnt. Dabei beeinflusst die Schichtdicke den Start der Kupferoxidation: Mit einer Schichtdicke von 8,5 nm beginnt die Kupferoxidation bei 311 ± 37 mV gegen Ag/AgCl, mit 16 nm beginnt sie bei 371 ± 19 mV und bei 43 nm erst bei 438 ± 11 mV. Aus den Werten mit

den geringen Standardabweichungen ist abzulesen, dass mit steigender Schichtdicke das Kupfer stärker vor Oxidation geschützt wird.

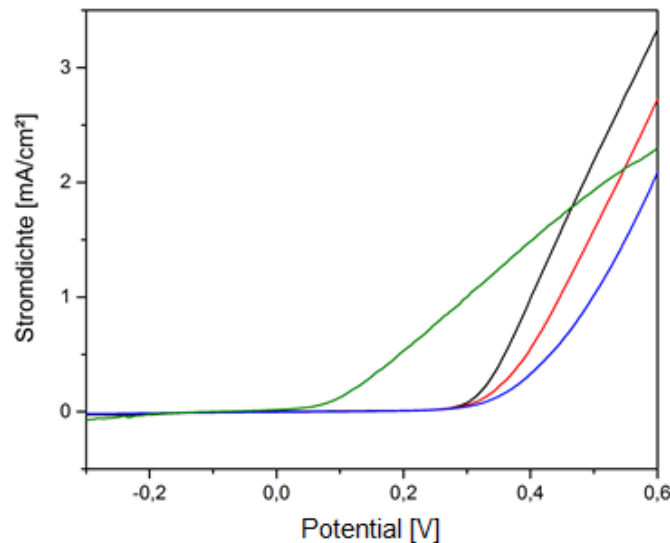


Abbildung 8-15: LSV von pDopaFc-Beschichtungen auf Kupfer sowie reines Kupfer (grün). Blau: 43 nm, rot: 16 nm, schwarz: 8,5 nm.

8.2.3 Chronoamperometrische Messungen

Um den Einfluss der Schichtdicke der Polydopaminbeschichtungen auf die Anwachs geschwindigkeit und Leistungsfähigkeit der Bakterien zu untersuchen, wurden jeweils vier Arbeitselektroden mit verschiedenen Schichtdicken in einer Messzelle chronoamperometrisch bei -0,2 V vs. Ag/AgCl untersucht. Da es sich bei einer MFC um ein biologisches System handelt, welches von Natur aus starken Schwankungen unterliegt, wurden die CAs der mit PDA_{TRIS} beschichteten Kupfersubstrate mit vier verschiedenen Schichtdicken zur Mittelung viermal durchgeführt. Es wurden Schichtdicken von $8,0 \pm 1,4$ nm, $12,3 \pm 0,4$ nm, $17,8 \pm 0,8$ nm und $24,9 \pm 3,1$ nm getestet. Dickere Schichtdicken wurden aufgrund des zunehmenden Widerstands bei zunehmender Schichtdicke^[116] nicht verwendet. Möglicherweise hätten deutlich dickere Schichten aufgrund des höheren Widerstands einen negativen Effekt auf die Besiedlung der Oberfläche. Die durchschnittliche Start-up-Zeit der Elektrolysezellen beträgt $1,9 \pm 0,2$ d und ist von den hier verwendeten Schichtdicken unabhängig. Die durchschnittliche Stromdichte wurde jeweils über vier Zyklen beobachtet. Hierbei wurden durchschnittliche Stromdichten von 0,63-1,04 mA/cm² erhalten (s. Tabelle 8-6). Insgesamt ist zu beobachten, dass ab 17 nm Schichtdicke höhere durchschnittliche Stromdichten zu beobachten sind. Während bei den Schichtdicken ab 17 nm sehr konstante Werte für die Stromdichte beobachtet werden, gibt es bei dünneren Schichtdicken unter 13 nm durchaus deutliche Abweichungen zu niedrigeren Werten bis zu 0,16 mA/cm². Dies spiegelt sich in den hohen Standardabweichungen der 8 nm dicken Beschichtungen wider. Auch bei den 12,3 nm dicken Beschichtungen sind die Standardabweichungen noch relativ hoch, weichen aber nicht mehr stark von den anderen Beschichtungen ab. Hier ist die Betrachtung der einzelnen Messwerte innerhalb einer Zelle untereinander hinzuzuziehen, die hier der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt werden (s. Tabelle 12-1 bis Tabelle 12-4 im Anhang). Die maximalen Stromdichten der mit über 17 nm PDA beschichteten Kupferelektroden liegen höher als die maximalen Stromdichten

reiner Kupferelektroden ($0,77 \text{ mA/cm}^2$, s. Kapitel 7.3). Die maximalen Stromdichten der mit PDA beschichteten Kupferelektroden geringerer Schichtdicke sind hingegen mit den Werten der reinen Kupferelektrode vergleichbar.

Tabelle 8-6: Durchschnittliche maximale Stromdichten in Abhängigkeit der Zyklenzahl und verwendeten Schichtdicke der Polydopaminbeschichtungen auf Kupfer.

Zyklus	Stromdichte [mA/cm^2] bei verwendeter Schichtdicke				
	0 nm	$8,0 \pm 1,4 \text{ nm}$	$12,3 \pm 0,4 \text{ nm}$	$17,8 \pm 0,8 \text{ nm}$	$24,9 \pm 3,1 \text{ nm}$
1	0,67	$1,04 \pm 0,35$	$0,66 \pm 0,15$	$0,83 \pm 0,32$	$0,80 \pm 0,24$
2	0,53	$0,75 \pm 0,42$	$0,63 \pm 0,21$	$0,83 \pm 0,28$	$0,76 \pm 0,21$
3	0,77	$0,75 \pm 0,34$	$0,69 \pm 0,20$	$1,01 \pm 0,19$	$0,95 \pm 0,17$
4	n.a.	$0,72 \pm 0,32$	$0,71 \pm 0,14$	$0,95 \pm 0,21$	$0,98 \pm 0,22$

n.a.: nicht aufgenommen

Dieser „Bruch“ in dem Verhalten der Stromdichten scheint mit der Schichtdicke übereinzustimmen, die dem ersten Plateau in der Wachstumskurve entspricht (vgl. Abbildung 8-1). Dies würde die These stützen, dass zunächst ein inselartiges Wachstum der PDA-Beschichtung über die gesamte Oberfläche erfolgt, bis diese bedeckt ist, und anschließend das Wachstum in der z-Ebene stattfindet, da die Oberflächenmorphologie durchaus einen starken Einfluss auf das Anwachsen der Bakterien darstellt. Dabei spielt nicht nur die chemische Struktur der Oberfläche sondern auch die Strukturierung der Oberfläche eine wichtige Rolle,^[34] sodass eine inselartig von Polydopamin beschichtete Oberfläche durchaus andere Eigenschaften aufweisen kann, als eine durchgängig mit Polydopamin beschichtete Oberfläche. Da die maximalen Stromdichten der dünn mit PDA beschichteten Kupferelektroden mit der reinen Kupferelektrode vergleichbar sind, ist davon auszugehen, dass nicht vollständig mit PDA beschichtetes Kupfer die Leistung der Elektrolysezelle dominiert. Dies widerspricht den durch Zykelvoltammetrie gemachten Beobachtungen (s. Abbildung 8-10), nach denen mit zunehmender Schichtdicke ein zunehmender Widerstand und damit geringere Stromdichten zu erwarten wären. Dies ist somit ein weiteres Indiz, dass CVs mit Riboflavin nur grob qualitative Aussagen liefert.

Die durchschnittlichen Coulombeffizienzen der mit vier verschiedenen Schichtdicken PDA-modifizierter Kupferelektroden sowie der Kupferreferenz sind in Tabelle 8-7 aufgeführt. Zu beachten ist hierbei, dass es nicht möglich ist die Coulombeffizienzen in Abhängigkeit von der Schichtdicke anzugeben, da alle Schichtdicken in einer Zelle untersucht wurden und die theoretisch übertragbare Ladung Q_{theo} , die zur Berechnung der Coulombeffizienz nötig ist, vom gesamten Zellvolumen abhängig ist. Zu sehen ist, dass in den ersten beiden Zyklen die Coulombeffizienzen erst noch zunehmen, was darauf zurückzuführen ist, dass sich die Bakterien in den ersten beiden Zyklen erstmal an die Oberfläche anpassen müssen, da das verwendete Inokulum von Bakterien auf Grafit erhalten wurde. Im zweiten Zyklus ist die Coulombeffizienz mit 60,3% bereits mit der durchschnittlichen Coulombeffizienz von purem Kupfer (60,1%, s. auch Kapitel 7.3) vergleichbar. Im 3. Und 4. Zyklus steigen die Coulombeffizienzen der Elektrolysezellen mit Polydopamin beschichteten Kupferelektroden auf ca. 67% an, sodass sich über alle Zyklen ein Mittelwert von $63,2 \pm 4,2\%$ ergibt. Durch die hohe Standardabweichung über alle Zyklen bei den mit PDA beschichteten Kupferelektroden lassen sich keine signifikanten Äußerungen treffen. Mit PDA beschichtete Kupferelektroden weisen aber mit zunehmender Zyklenzahl höhere CEs auf, während die CE bei der reinen

Kupferelektrode sinkt. In einem kontinuierlichen Betrieb, wie er in der Abwasserreinigung vorliegen würde, wäre somit davon auszugehen, dass die Leistung mit der Zeit zunehmen würde. Dies deckt sich mit den in Tabelle 8-6 dargestellten steigenden maximalen Stromdichten der vollständig mit PDA beschichteten Kupferelektroden (Schichtdicken über 17 nm).

Tabelle 8-7: Coulombeffizienzen (CE) in Abhängigkeit vom Zyklus der Polydopaminbeschichtungen auf Kupfer sowie der reinen Kupferelektrode als Referenz.

Zyklus	CE [%]	
	PDA	Cu(0)
1	57,9	62,5
2	60,3	59,3
3	67,9	58,5
4	66,6	

Auch für mit pDopaFc beschichtetes Kupfer wurden chronoamperometrische Messungen durchgeführt. Für mit PDA beschichtetes Kupfer konnte bereits gezeigt werden, dass besonders ein Unterschied zwischen dünnen und dicken Schichtdicken im CA messbar ist. Aufgrund dessen wurden hier zwei Schichtdicken von $9,5 \pm 0,5$ nm repräsentativ für dünne Schichtdicken und $55,0 \pm 5,0$ nm repräsentativ für dicke Schichtdicken untersucht (s. Tabelle 8-8). Auch hier erfolgte die Messung in einer Zelle, sodass die Coulombeffizienz für einen Zyklus der gesamten Zelle bestimmt wurde. Im zweiten Zyklus kam es allerdings zu einem Kurzschluss zwischen der mit 10 nm und der mit 50 nm beschichteten Probe, weswegen dort keine Angabe bezüglich maximaler Stromdichte und Coulombeffizienz getroffen werden kann. Ansonsten ist trotzdem zu sehen, dass die Coulombeffizienz mit zunehmender Zykluszahl steigt, was wieder darauf zurückgeführt werden kann, dass sich die Bakterien erstmal an die Oberflächenchemie gewöhnen müssen. Im Vergleich zu den Coulombeffizienzen von den mit PDA beschichteten Proben sind die Coulombeffizienzen der mit pDopaFc beschichteten Proben allerdings etwas geringer. Bei den maximalen Stromdichten ist im Gegensatz zu den mit PDA beschichteten Oberflächen keine Abhängigkeit zur Schichtdicke festzustellen, was aufgrund der für die CVs (s. Abbildung 8-11) gemachten Beobachtungen einer Isolierung bei hohen Schichtdicken nicht zu erwarten war. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass es sich bei Riboflavin nur um eine Modellsubstanz handelt, die die tatsächliche Wechselwirkung zwischen Bakterien und der Oberfläche nur grob qualitativ wiedergeben kann. Während der Zusammenhang des CVs mit Riboflavin und der entsprechenden chronoamperometrischen Messungen für reine Metalloberflächen relativ gut wiedergegeben werden kann,^[162] ist dieser Zusammenhang für Polymeroberflächen noch nicht ausreichend erforscht.

Tabelle 8-8: Maximale Stromdichten in Abhängigkeit der Schichtdicke der pDopaFc-Beschichtung auf Kupfer und Zykluszahl sowie der Coulomb-effizienz (CE) in Abhängigkeit der Zykluszahl. n.a.: nicht angegeben.

Zyklus	maximale Stromdichte [mA/cm ²]		CE [%]
	$9,5 \pm 0,5$ nm	$55,0 \pm 5,0$ nm	
1	$0,54 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,04$	52,6
2	0,95	1,24	n.a.
3	$0,71 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,02$	56,4
4	$0,63 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,04$	60,5

Die Start-up-Zeit für mit pDopaFc beschichtete Kupferplättchen zeigt ebenfalls keine Abhängigkeit von der Schichtdicke, variiert aber mit $3,8 \pm 0,7$ d deutlich stärker als mit PDA beschichtete Proben. Auch der Wert an sich ist etwa doppelt so hoch, als die $1,9 \pm 0,2$ d bei Polydopamin. Da die Ansätze allerdings in verschiedenen Zellen stattfanden, ist ein Vergleich hier nur unter Vorbehalt möglich, da mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode bei jedem Ansatz eine unterschiedliche Menge Bakterien als Inokulum verwendet wurden. Um diese Varianz auszuschließen, wurde ein CA mit reinem Kupfer und mit PDA bzw. pDopaFc beschichtetem Kupfer durchgeführt. Als Schichtdicken wurden ca. 20 nm gewählt, da die vorherigen Untersuchungen mit PDA-Beschichtungen eine besonders stabile Leistung ab 17 nm und pDopaFc-Beschichtungen keine Abhängigkeit von der Schichtdicke aufwiesen. Die Ergebnisse der chronoamperometrischen Messung sind in Tabelle 8-9 dargestellt. Zu sehen ist, dass die Coulombeffizienzen mit Ausnahme des zweiten Zyklus alle konstant sind. Allerdings sind die erhaltenen Stromdichten etwas höher als in den vorherigen Messungen (20% für die mit PDA_{TRIS} beschichteten Elektroden und 50% für die mit pDopaFc beschichtete Probe). Diese höheren Werte sind vor allem auf die sehr hohen Stromdichten im vierten Zyklus zurückzuführen. Ohne den vierten Zyklus sind die Stromdichten nur 13% bzw. 21% höher. Da es sich bei den hier aufgenommenen Werten allerdings um eine Einzelmessung handelt, ist die Vergleichbarkeit zu den vorherigen Messungen vor allem dadurch gegeben, dass die Stromdichten alle in derselben Größenordnung vorliegen.

Tabelle 8-9: Maximale Stromdichten und Coulombeffizienzen von reinem Kupfer, mit Polydopamin (17,0 nm) und mit pDopaFc (21,0 nm) beschichtetem Kupfer.

Zyklus	maximale Stromdichte [mA/cm ²]			CE [%]
	Kupfer	Polydopamin	pDopaFc	
1	1,08	1,22	0,70	65
2	0,71	0,96	0,93	78
3	0,55	0,69	0,88	67
4	1,18	1,43	1,47	68

Eine Bestimmung der Coulombeffizienz für die einzelnen mit elektroaktiven Bakterien besiedelten Elektroden ist nicht sinnvoll, da die theoretisch übertragene Ladung Q_{theo} über das gesamte Zellvolumen ermittelt wird und man nicht einfach davon ausgehen kann, dass jeder Elektrode genau ein Drittel des Zellvolumens zur Verfügung steht. Da die Chronoamperogramme mit den drei verschiedenen Elektroden einen stetigen Verlauf der Stromdichte liefern, ist davon auszugehen, dass die Coulombeffizienzen für die beschichteten Elektroden größer als die der reinen Kupferelektrode wären. Die beschichteten Proben sind somit reinem Kupfer vorzuziehen, gerade, weil, wie durch die LSVs in Abbildung 8-12 und Abbildung 8-15 zu sehen ist, die Oxidationsstabilität der beschichteten Proben deutlich höher ist.

Der Vergleich der Start-up-Zeit der einzelnen Arbeitselektroden zeigte, dass reines Kupfer sowie mit Polydopamin beschichtetes Kupfer mit ca. 2,2 d deutlich schneller mit der Stromproduktion beginnen als mit pDopaFc beschichtetes Kupfer, welches erst nach 4,1 d mit der Stromproduktion beginnt. Aus den mittels Chronoamperometrie erhaltenen Daten der verschiedenen Polydopaminbeschichtungen folgt somit, dass eine Polydopaminbeschichtung über 17 nm die geeignetste Anode für MFCs darstellt. Eine Modifikation mit Ferrocen stellt

somit keine Verbesserung dar, sondern führt im Gegenteil dazu, dass die elektrochemischen Bakterien sich mit einer deutlichen Verzögerung ansiedeln.

Um zu untersuchen, ob die Beschichtungen das Kupfer vor der Auflösung schützen, wurden ICP-OES-Messungen der Biofilme von mit Polydopamin und pDopaFc beschichteten Proben durchgeführt. Bei den mit Polydopamin beschichteten Proben sind ca. 400 g Kupfer je kg trockenem Biofilm vorhanden, bei den mit pDopaFc beschichteten Proben sind es hingegen ca. 530 g Kupfer je kg trockenem Biofilm. Vergleicht man diese Werte mit reinem Kupfer bzw. $\text{Cu}(\text{OH})_2$, welche mit je 850 g Kupfer je kg trockenem Biofilm deutlich höher liegen,⁵ so kann von einem gewissen Schutz durch die Beschichtung gesprochen werden. Auch die Medien wurden mittels ICP-OES untersucht, wobei hier allerdings selbst die reinen Kupferproben unterhalb der Nachweisgrenze blieben. Somit kann davon ausgegangen werden, dass sämtliche freigesetzten Kupferionen im Biofilm als Kupfer(I)- und Kupfer(II)-sulfid vorliegen, welche dem Biofilm die typische schwarze Farbe für kupferhaltige Elektroden gibt, was BEUTH et al. mittels Ramanspektroskopie nachweisen konnten.^[188] Somit unterstützen die ICP-OES-Messungen die oben getroffene Aussage, dass von den untersuchten Systemen die Polydopaminbeschichtung am besten geeignet ist.

Eine weitere interessante Modifikation von Polydopamin ist die Copolymerisation mit Hexamethyldiamin, welche beispielsweise humane Nabelschnurvenen-Endothelzellen unabhängig von der Schichtdicke besser auf Edelstahl anwachsen ließ.^[115] Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, sind Amine auch für das Wachstum elektroaktiver Bakterien förderlich,^[30] sodass dies in einer zukünftigen Arbeit getestet werden könnte.

⁵ Ergebnisse im Rahmen des Forschungspraktikums von Simon Brose

9 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, Polymerbeschichtungen für Anoden aus Edelstahl oder Kupfer in mikrobiellen Brennstoffzellen (MFCs) zu entwickeln, die zum einen die initiale bakterielle Adhäsion und zum anderen die Elektronentransferrate der Bakterien an die Anode verbessern sollten. Hierfür wurden diverse Monomere zum Aufbau von Polymeren mit Komponenten zur Anbindung an die jeweilige Oberfläche, zur Steigerung der initialen Adhäsion in Form von quartären Ammoniumgruppen und zur Verbesserung des Elektronentransfers durch Verwendung redoxaktiver Gruppen untersucht.

Die Untersuchung reinen Edelstahls zeigt für polierte Oberflächen nur sehr geringe Stromdichten von ca. $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, die zudem nur jeweils zu Beginn des Zyklus erreicht wurden, danach nahm die Stromdichte ab. Auch mit Hitzebehandlung konnte die Stromdichte nur marginal verbessert werden. Eine Behandlung mit 1 M Schwefelsäure lieferte zumindest über den Zyklus konstante Stromdichten, was vermutlich auf die resultierende erhöhte Oberflächenrauigkeit zurückzuführen ist. Zur Verbesserung dieser Stromdichten wurden diverse phosphonathaltige Copolymere sowie ein Terpolymer erfolgreich synthetisiert. Als Komponenten wurde Hexyl-DMAEMA als quartäre Ammoniumgruppe zur Förderung der initialen Adhäsion und TEMPO als redoxaktive Gruppe verwendet. Als Phosphonate zur Anbindung an die Oxidschicht des Edelstahls wurden VBP und DMMEP verwendet, wobei Poly(hexyl-DMAEMA-*co*-DMMEP) auch hydrolysiert wurde, um die Eigenschaften der Phosphonsäure zu untersuchen. Alle untersuchten Copolymere sowie das Terpolymer, welches aus Hexyl-DMAEMA, einem TEMPO-Methacrylat und VBP bestand, konnten erfolgreich auf Edelstahl immobilisiert werden. Die erhaltenen Schichtdicken lagen mit etwa 10 nm im Bereich von Monolayern, was die erwünschte dünne Beschichtung darstellt. Die elektrochemische Untersuchung der verwendeten Systeme lieferte kein positives Ergebnis: Mit TEMPO-haltigen Copolymeren beschichtete Elektroden lieferten im Chronoamperogramm gar keinen Strom, was auf die fehlende Anlagerung jeglicher Bakterien zurückzuführen war. Dieses Verhalten konnte mittels Zyklovoltammetrie mit Riboflavin als Modellschubstanz vorhergesagt werden, da Riboflavin keine Interaktion mit der mit TEMPO-haltigen Polymeren beschichteten Oberfläche zeigte. TEMPO-haltige Copolymere wirkten somit antimikrobiell, was eine Anwendung als Beschichtung in MFCs ausschließt. Alle anderen phosphonathaltigen Beschichtungen waren bei -0,2 V gegen Ag/AgCl hingegen nicht stabil und lösten sich von der Oberfläche ab, was durch die abnehmende Intensität der Redoxpeaks im Zyklovoltammogramm mit Riboflavin als Modellschubstanz vorhergesagt werden konnte. Somit sind phosphonathaltige Beschichtungen in MFCs zumindest unter den hier durchgeführten Bedingungen nicht geeignet. Das Copolymer mit der Phosphonsäure (Poly(hexyl-DMAEMA-*co*-MEPS)) lieferte zwar bei -0,2 V gegen Ag/AgCl stabile Schichten, allerdings lag die Stromproduktion mit knapp $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ immer noch deutlich unter der Leistung von mit 1 M Schwefelsäure modifiziertem Edelstahl. Somit konnte mit den in dieser Arbeit getesteten Beschichtungen auf Edelstahl keine Verbesserung der Leistung von MFCs erreicht werden.

Kupfer liefert schon als reines Anodenmaterial höhere Stromdichten als Edelstahl. In der Literatur sind für verschiedene schwefelhaltige funktionelle Gruppen SAMs auf Edelmetallen wie Kupfer untersucht.^[97] Da in ersten Vorversuchen Copolymere mit Thioethern als nicht stabile Schichten identifiziert werden konnten,^[143] wurden in dieser Arbeit Copolymere mit

Disulfiden (MDEMA) sowie thiolhaltige Polymere erfolgreich synthetisiert. Als Comonomer wurde zum einen erneut Hexyl-DMAEMA als quartäres Ammoniumgruppe zur Förderung der initialen Adhäsion, zum anderen wurde Vinylferrocen (VFc) als redoxaktive Gruppe verwendet. Mit einer Tauchbeschichtung an Luft konnten mit verschiedenen Disulfidcopolymeren allerdings nur verschiedene Oxidschichten generiert werden. Eine „Beschichtung“ mit Poly(hexyl-DMAEMA-*co*-MDEMA) führte überwiegend zu Kupfer(II)-hydroxid, Poly(MDEMA-*co*-VFc) führte hingegen hauptsächlich zu Kupfer(I)-oxid. Die in dieser Arbeit synthetisierten thiolhaltigen Polymere konnten aufgrund ihrer eingeschränkten Löslichkeit nur durch Spray-Coating auf die Oberfläche aufgetragen werden, was jedoch nicht zu einer erfolgreichen Beschichtung führte. Durch Arbeiten unter Stickstoff konnte jedoch eine erfolgreiche Beschichtung mit Poly(MDEMA-*co*-VFc) sowohl auf Gold als auch auf Kupfer durchgeführt werden.

Die elektrochemische Untersuchung lieferte ein deutlich unterschiedliches Verhalten der verschiedenen Kupfermaterialien sowohl im Zyklovoltammogramm (CV) als auch im linearen Sweep-Voltammogramm (LSV). Reines Kupfer zeigt im CV mit Riboflavin ein ideales Verhalten, während Kupfer(I)-oxid einen Widerstand zeigt und Kupfer(II)-hydroxid nur noch als Isolator wirkt. Die chronoamperometrische Untersuchung der verschiedenen Kupferoxide lieferte allerdings keine signifikanten Unterschiede, sodass durch das hier durchgeführte „Beizen“ der Oberflächen zumindest das Einsatzgebiet von MFCs mit Kupferelektroden zu höheren Potentialen erweitert werden könnte, da bereits oxidierte Oberflächen das Bulkmaterial zunächst vor Oxidation schützen können.

Die Beschichtung von Kupfer mit Polydopamin wurde in dieser Arbeit detailliert untersucht und konnte zeigen, dass entgegen der aktuellen Literatur mit TRIS-Puffer und Sauerstoff als Oxidant kein rein asymptotisches Wachstum der Schichtdicke in Abhängigkeit der Beschichtungszeit stattfindet.^[116] Stattdessen wurde ein Plateau von etwa 12 nm nach etwa 8 h Beschichtungszeit erreicht, bei dem erst nach vier bis sechs Stunden ein weiteres, nun asymptotisches Wachstum stattfand. Nach Erreichen dieses Plateaus ändert sich auch der Kontaktwinkel nicht mehr und bleibt bei dem niedrigen Wert von 25°. Werden die Kupferplättchen mit verdünnter Schwefelsäure vorbehandelt, um die Oxidschicht zu entfernen, ändert sich am generellen Verlauf der Schichtdicke und der Kontaktwinkel nichts. Das Schichtwachstum findet nur langsamer statt, da für die Polymerisation von Dopamin hohe pH-Werte nötig sind und die Oberfläche durch die Behandlung mit der Säure noch protoniert ist, sodass der Puffer diese pH-Barriere zunächst einmal ausgleichen muss. Eine Copolymerisation von Dopamin mit 1,1'-Ferrocendicarboxaldehyd war erfolgreich, wobei hier das Wachstum der Schichtdicke deutlich schneller stattfand als bei der Homopolymerisation von Dopamin. Bei der Copolymerisation war die Verwendung eines Lösungsmittelgemischs von TRIS-Puffer und Ethanol nötig, da 1,1'-Ferrocendicarboxaldehyd in reinem TRIS-Puffer nicht löslich ist. In den AFM-Messungen zeigte sich dabei der starke Einfluss des Lösungsmittels: Während Polydopaminbeschichtungen aus TRIS-Puffer bei 1,0 mg/ml aus Agglomeraten bestehen, liefern Polydopaminbeschichtungen im 80:20 Lösungsmittelgemisch aus TRIS-Puffer und Ethanol sehr homogene Oberflächen bei gleicher Konzentration, was in reinem TRIS-Puffer nur bei sehr geringen Konzentrationen (0,2 mg/ml) beobachtet werden konnte. Dies ist auf den Einfluss des Ethanols zurückzuführen, da ein ähnliches Verhalten bereits für die Zugabe von Polyvinylalkohol beschrieben werden konnte.^[116] Bei der Tauchbeschichtung von Kupfer in dopaminhaltigen Lösungen mit

1,1'-Ferrocendicarboxaldehyd ändert sich die Oberflächentopografie erneut, da nun auf der Oberfläche vereinzelte Agglomerate entstehen. Warum sich diese Agglomerate bilden und ob sie eine spezifische Zusammensetzung haben, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden und könnte Bestandteil zukünftiger Arbeiten werden.

Die CVs mit Riboflavin zeigten für Polydopaminbeschichtungen wie erwartet, dass ein Widerstand ins System eingebracht wurde, der bei reinem Kupfer nicht zu sehen ist. Für die ferrocenhaltigen Beschichtungen war die Arbeitshypothese, dass das redoxaktive Ferrocen in der Schicht die Leitfähigkeit verbessert. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden, tatsächlich sind dickere pDopaFc-Beschichtungen elektrisch isolierend. Dies wurde auf eine zu geringe Beweglichkeit der Ferroceneinheiten bei höheren Schichtdicken zurückgeführt. Bei dünnen Schichten im Bereich von ca. 10 nm konnte hingegen der Widerstand im Vergleich zur PDA-Beschichtung verringert werden. Die LSVs zeigten, dass sowohl die Polydopamin- als auch die pDopaFc-Beschichtung die Oxidation des Bulkmaterials zu positiveren Potentialen verschieben, wobei dickere Schichten pDopaFc einen stärkeren Einfluss haben. Für Polydopaminbeschichtungen konnte ein identischer Zusammenhang nicht festgestellt werden, da für die Bestimmung des Oxidationsbeginns ein kontinuierlicher Übergang des Bereichs ohne Stromfluss zu dem linearen Anstieg des Stromflusses durch die Oxidation gegeben sein muss. Der Kurvenverlauf der mit PDA beschichteten Kupfersubstrate wurde hingegen durch mehrere oxidative Peaks unterbrochen, sodass der Oxidationsbeginn mit größeren Standardabweichungen behaftet war. Mittels Raman-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass beim Anlegen einer Spannung wie bei der LSV wahrscheinlich eine elektrochemisch induzierte Zyklisierung zum Indolderivat erfolgt. Die chronoamperometrischen Messungen zeigten, dass Polydopamin in Bezug auf Start-up-Zeit, Stromdichte und Coulombeffizienz im Vergleich zu mit pDopaFc beschichtetem und reinem Kupfer in allen Bereichen am besten geeignet ist. Um diesen positiven Effekt zu beobachten, muss die Beschichtung mit Polydopamin allerdings eine Mindestdicke von etwa 17 nm aufweisen, da erst dann eine durchgängige Beschichtung gewährleistet ist. Auch der Kupfergehalt im Biofilm konnte durch durchgängige Polydopaminbeschichtungen verringert werden.

Insgesamt konnte somit im Rahmen dieser Dissertation gezeigt werden, dass Polydopamin eine vielversprechende Beschichtung für Anoden in mikrobiellen Brennstoffzellen darstellt. Die Einfachheit und Kosteneffizienz der Beschichtung ist ein weiterer Punkt, der Polydopamin zur Modifizierung von Anoden attraktiv macht. Durch den simplen Dipping-Prozess könnten sogar komplexe 3D-Elektroden beschichtet werden. Durch die leichte Modifizierbarkeit schon während der Polymerisation steht außerdem eine Vielzahl weiterer Materialien zur Verfügung, um die Leistung von MFCs noch weiter zu steigern.

10 Experimenteller Teil

10.1 Materialien

Alle in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel wurden, wenn nicht anders erwähnt, mit dem Reinheitsgrad p.a. verwendet. Aceton, Acetonitril und Methanol wurden von VWR bezogen, alle anderen von Fisher Scientific. Die weiteren in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 10-1 aufgeführt

Tabelle 10-1: Liste der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien mit Reinheitsgrad und Herstellerangabe.

Chemikalie	Reinheitsgrad [%]	Hersteller
AIBN	98	Acros
Allylbromid	>98	TCI Europe
S-(4-Bromobutyl)thioacetat	96	Sigma
1-Bromhexan	98	Sigma
Calciumchlorid	98	Sigma
Diethylphosphit	98	Sigma
2,2-Dimethoxy-2-Phenylacetophenon	>98	TCI Europe
Dimethylaminoethylmethacrylat	98	VWR
Dimethyl-(2-methacryloxyethyl)phosphonat	98	Specific polymers
Dimethylaminopyridin	>99	Sigma
Dimethyldisulfid	99	Alfa Aesar
2,6-Ditertbutyl-4-Methylphenol	99	Alfa Aesar
Dopaminhydrochlorid	98	Sigma
Ethylendiamintetraessigsäure	98	Sigma
2,2-Ethylendioxydiethanthiol	95	Sigma
1,1'-Ferrocendicarboxaldehyd	96	Sigma
Glycidylmethacrylat	97	TCI Europe
2-Mercaptoethanol	>99	Sigma
Methacrylsäureanhydrid	94	TCI Europe
Methacrylsäurechlorid	97	Sigma
Natriumcarbonat	>98	Sigma
Natriumchlorid	99	VWR
Natriumhydrid	80	Chempur
Natriumhydrogencarbonat	99	Chempur
Natriumhydroxid	>99	Roth
Natriumiodid	>99	Acros
Natriumsulfat	99	Chempur
Natriumwolframat	>99	Sigma
Salzsäure	37	VWR
2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinoxamin	98	Sigma
2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol	98	Sigma
Triethylamin	99,5	Sigma
Trimethylsilylchlorid	98	Sigma
4-Vinylbenzylchlorid	90	VWR
Vinylferrocen	>97	TCI
Wasserstoffperoxid	30	Sigma

Zusätzlich wurden die Edelstahl- und Kupfersubstrate poliert (s.u.). Verbrauchsmaterialien wie Siliciumcarbid-Schleifpapier (Körnung 320), Diamantsuspensionen (polykristallin,

9 μm /3 μm /1 μm), kolloidale Siliciumdioxid-Suspension (50 nm) und Lubrikant wurden von CLOEREN TECHNOLOGY GMBH (Wegberg, Deutschland) verwendet. Alle anderen Poliertücher (UltraPad, TriDent, TexMet C, VerduTex und ChemoMet) sowie die feinste Siliciumdioxid-Suspension (20 nm) wurden von BUEHLER (Esslingen, Deutschland) verwendet.

10.1.1 Edelstahlsubstrate

Es wurden 1,5 cm x 1,5 cm Edelstahlplättchen des Typs 1.4301 (X5CrNi18-10, V2A) von SCHNABEL METALLHANDEL (Braunschweig, Deutschland) verwendet. Zu Beginn wiesen die Plättchen eine Dicke von 1,5 mm auf. Um die Oberfläche zu polieren, wurde die Politur nach BUEHLER (Esslingen, Deutschland) durchgeführt: zunächst wurde ein Schleifpapier aus Siliciumcarbid mit einer Körnung von 320 mit stetiger Kühlung durch Wasser verwendet; danach folgten zwei Polierschritte mit Diamantsuspensionen (polykristallin, 9 μm und 3 μm) auf den Poliertüchern UltraPad und TriDent, nach Bedarf wurde Lubrikant hinzugegeben; zum Abschluss erfolgte die Feinpolitur mit Aluminiumoxid-Suspension der Körnung 0,05 μm auf ChemoMet-Poliertüchern. Jeder Polierschritt wurde so oft durchgeführt bis eine ebene Oberfläche entstand. Nach der Politur wurden die Edelstahlsubstrate im Ultraschallbad gereinigt: zweimal 10 min mit Dichlormethan, je einmal 10 min mit Aceton und Methanol und zweimal 10 min mit destilliertem Wasser.

10.1.2 Kupfersubstrate

Die verwendeten 1,5 cm x 1,5 cm Kupfersubstrate bestanden aus 99,9%-igem Kupfer von CHEMPUR (Karlsruhe, Germany). Die anfängliche Dicke der Kupfersubstrate betrug 1-2 mm. Um die Oberfläche zu polieren, wurde die Politur nach BUEHLER (Esslingen, Deutschland) durchgeführt: Zunächst wurde ein Schleifpapier aus Siliciumcarbid mit einer Körnung von 320 mit stetiger Kühlung durch Wasser verwendet; anschließend folgten drei Polierschritte mit Diamantsuspensionen (polykristallin, 9 μm auf dem Poliertuch TexMet C, je 3 μm und 1 μm auf dem Poliertuch VerduTex), nach Bedarf wurde Lubrikant hinzugegeben; zum Abschluss erfolgte die Feinpolitur mit kolloidaler Siliciumdioxid-Suspension (50 nm und 20 nm) auf dem Poliertuch ChemoMet, wobei zwischen den beiden Suspensionen mit Wasser gespült wurde. Jeder Polierschritt wurde so oft durchgeführt bis eine ebene Oberfläche entstand, ggf. musste nochmal von vorne begonnen werden. Nach der Politur wurden die Kupfersubstrate im Ultraschallbad gereinigt: zweimal 10 min mit Dichlormethan, je einmal 10 min mit Aceton und Methanol und zweimal 10 min mit destilliertem Wasser.

10.2 Geräte und Methoden

10.2.1 AFM

Die AFM-Messungen wurden mit Unterstützung von Fr. Dr. Wibke Dempwolf bzw. Fr. Stephanie Michel am Institut für Physikalische Chemie bzw. am Institut für Partikeltechnik der TU Braunschweig an einem NanoWizard® 3 NanoScience (JPK, Berlin, Deutschland) durchgeführt. Es wurden mit Gold beschichtete Cantilever PPP-NCHAuD (NANOANDMORE GMBH, Wetzlar, Deutschland) verwendet. Die Messungen fanden im Tapping-Modus statt. Zur Aufnahme und Auswertung wurde das Programm JPK Data Processing Version spm-5.0.63 (JPK, Berlin, Deutschland) verwendet.

10.2.2 CLSM

Die CLSM-Messungen wurden von Hr. Christopher W. F. Moß (M.Sc.) am Institut für Nachhaltige und Ökologische Chemie an einem TCS SPE DM5500 Konfokalmikroskop (LEICA MICROSYSTEMS, Wetzlar, Deutschland). Die verwendete Software ist Las X Version 3.2.9702.1 (LEICA MICROSYSTEMS, Wetzlar, Deutschland).

10.2.3 EDX

Die EDX-Messungen wurden von Fr. Simone Schulze am Institut für Chemische und Technische Verfahrenstechnik der TU Braunschweig an einem Quantax EDS (BRUKER, Billerica, USA) aufgenommen. Als Detektor wurde ein XFlash® 5030 Detektor verwendet. Als Programm wurde ESPRIT 2 (BRUKER, Billerica, USA) verwendet.

10.2.4 Elektrochemische Messungen

Als Potentiostaten wurden für die beschichteten Edelstahlplättchen und die verschiedenen Kupferoxide die Typen MPG2 und VMP3 (BIOLOGIC SCIENCE INSTRUMENTS, Münster, Deutschland) verwendet. Zur Auswertung wurde die Software EC-La V10.12 (BIOLOGIC SCIENCE INSTRUMENTS, Münster, Deutschland) verwendet. Die mit Polydopamin beschichteten Proben wurden mit dem Potentiostat PGSTAT 128N MultiBA (METROHM, Herisau, Schweiz) verwendet. Die Auswertung hier erfolgte mittels der Software Nova 2.1.2 (METROHM, Herisau, Schweiz).

Es wurde ein Dreielektrodenaufbau verwendet, wobei eine Ag/AgCl-Elektrode als Referenzelektrode (0,197 V gegen die Standardwasserstoffelektrode) diente (SENSORTECHNIK MEINSBERG GMBH, Waldheim, Deutschland). Ein Grafitstab (CP GRAPHITE GMBH, Wachtberg, Deutschland), der einen Durchmesser von 0,5 cm und eine Länge von 7,5 cm aufwies, diente als Gegenelektrode. Als Arbeitselektroden dienten die in dieser Arbeit beschichteten Edelstahl- und Kupfersubstrate, welche mit Kupferblättchen kontaktiert wurden, die vorher 10 min in 0,1 M H₂SO₄ eingelegt wurden, um die Oxidschicht zu entfernen.

Für die Chronoamperometrie (CA) wurde eine konstante Spannung von -0,2 V (gegen Ag/AgCl) an der Arbeitselektrode angelegt. Der Strom wurde einmal pro Minute gemessen. Die Zyklovoltammetrie (CV) wurde mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s in einem Potentialbereich von -0,65 bis -0,15 V durchgeführt. Die lineare Sweep-Voltammetrie (LSV) wurde mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s durchgeführt.

Als Inokulum der chronoamperometrischen Messungen wurde ein sekundärer Biofilm, der auf Grafit-Elektroden wuchs, verwendet. Dieser sekundäre Biofilm wurde aus einem Inokulum eines primären Biofilms, der ebenfalls auf Grafit-Elektroden wuchs, angezogen. Das Inokulum, das für die elektrochemische Anreicherung eines primären Biofilms in künstlichem Abwasser verwendet wurde, wurde aus dem Abwasser der Kläranlage in Steinhof (Braunschweig, Deutschland) entnommen.

Die Zusammensetzung des künstlichen Abwassers ist Tabelle 10-2 zu entnehmen. Zusätzlich wurden dem künstlichen Abwasser eine Spurenelement- sowie eine Vitaminlösung in einer Konzentration von 12,5 ml/l hinzugegeben. Die Zusammensetzungen der selbigen sind ebenfalls Tabelle 10-2 zu entnehmen.

Tabelle 10-2: Zusammensetzung des künstlichen Abwassers, sowie der Spurenelement- und Vitaminlösung.

Künstliches Abwasser		Spurenelementlösung		Vitaminlösung	
Komponente	c [g/l]	Komponente	c [g/l]	Komponente	c [g/l]
NaCH ₃ COO	8,2	AlK(SO ₄) ₂	0,1	Biotin	2,0
KCl	0,13	CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,1	DL- Calciumpantothenat	5,0
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	2,69	CoCl ₂	0,1	Folsäure	2,0
Na ₂ HPO ₄	4,33	CuSO ₄ ·H ₂ O	0,1	Liponsäure	5,0
NH ₄ Cl	0,31	FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,1	Nikotinsäure	5,0
		H ₃ BO ₃	0,1	p-Aminobenzoesäure	5,0
		MgSO ₄ ·2H ₂ O	3,0	Pyridoxinhydrochlori d	10,0
		MnSO ₄ ·2H ₂ O	0,5	Riboflavin	5,0
		NaCl	1,0	Thiaminhydrochlorid	5,0
		Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0,1	Vitamin B12	0,1
		Nitrilotriessigsäure	1,5		
		ZnSO ₄	0,13		

10.2.5 Ellipsometrische Messungen

Die ellipsometrischen Messungen wurden an einem Multiskop (OPTREL) durchgeführt. Es wurde die Null-Ellipsometrie verwendet. Für jede Probe wurden jeweils eine Referenz- und eine Probenmessung durchgeführt. Die Referenzmessung der Edelstahlsubstrate wurde nach 16 h Lagerung im Ofen bei 120 °C durchgeführt; die Referenzmessung der Kupfersubstrate wurde direkt nach dem Polieren oder nach zehnminütigem Eintauchen der Plättchen in 0,1 M H₂SO₄ durchgeführt. Eine Messung bestand aus 16 Messpunkten im x,y-Modus bei 70°. Zur Auswertung wurde das Programm Elli 3.2 (OPTREL, Sinzing, Deutschland) genutzt.

10.2.6 ICP-OES Messungen

Die ICP-OES-Messungen wurden von Fr. Dipl.-Min. Christiane Schmidt am Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie der TU Braunschweig an einem radialen ICP-OES Vista MPX (VARIAN, Palo Alto, USA) durchgeführt. Es wurden ein Seaspray-Zerstäuber und eine Zyklon-Zerstäuber kammer verwendet. Die weiteren Parameter des Systems sind in Tabelle 10-3 aufgeführt. Die verwendeten Atomemissionslinien sind 327,395 nm und 324,754 nm für Kupfer sowie 178,165 nm, 180,669 nm, 181,972 nm und 182,562 nm für Schwefel. Als interne Referenz wurde die Atomemissionslinie bei 470,067 nm von Argon verwendet. Der Untergrund-Korrektur-Modus war angepasst. Die Gehaltsbestimmung erfolgte über externe Kalibration mit dem Kalibrationsstandard Specpure® (ALFA AESAR, Haverhill, USA)

Tabelle 10-3: Systemparameter des in dieser Arbeit verwendeten ICP-OES.

Leistung:	1,20 kW
Plasmagas:	15,0 l/min
Hilfsgas:	1,50 l/min
Zerstäuberdruck:	200 kPa
Messzeit, Wiederholungen:	20 s
Stabilisierungszeit des Instrumentes:	35 s
Probenansaugzeit:	35 s
Pumpgeschwindigkeit:	20 U/min
Spülzeit:	20 s
Wiederholungen der Messungen:	3

Zur Analyse der Biofilme wurden die Quarzgefäße 16 h bei 105 °C gelagert, bevor die Biofilme vorsichtig von den Kupfersubstraten mit dem Spatel abgeschabt und in das Quarzglas überführt wurden. Anschließend erfolgte die Trocknung der Proben über 20 h bei 105 °C. Zu den getrockneten Proben wurde Salpetersäure (20 ml, 65%ig) hinzugegeben, der Aufschluss fast bis zur Trockene eingedampft und die Prozedur wiederholt. Die Proben wurden in HNO₃ (15 ml, 10%ig) über Nacht gelöst.

10.2.7 IR-Spektroskopie

Die IR-spektroskopischen Messungen wurden an einem FTIR Equinox 55 (BRUKER) durchgeführt, wobei ein Quecksilbercadmiumtellurid Detektor und eine ATR-Einheit des Typs MVP (HARRICK SCIENTIFIC PRODUCTS INC., New York, USA) mit einem Zinkselenidkristall verwendet wurden. Die Messungen wurden im Bereich von 4000-400 cm⁻¹ und 10 kHz durchgeführt. Für die Referenzmessungen wurden 32 Scans und für Probenmessungen 64 Scans mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ aufgenommen. Als Software wurde OPUS Version 4.0 (BRUKER, Billerica, USA) verwendet.

10.2.8 Kontaktwinkel Messungen

Es wurde ein Kontaktwinkelmessgerät vom Typ OCA 15 (DATAPHYSICS) verwendet. Zur Bestimmung der statischen Kontaktwinkel wurde ein Wassertropfen mit 9 µl Volumen auf die Probe gesetzt. Es wurden jeweils drei bis vier Tropfen verwendet, wodurch die Mittelwerte und Standardabweichungen aus sechs bis acht Messpunkten erhalten wurden. Die Auswertung des Tropfens erfolgte mit der Software SCA 20 (DATAPHYSICS, Filderstadt, Deutschland).

10.2.9 NMR-Messungen

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen wurden im NMR-Labor der Chemischen Institute der TU Braunschweig an einem AV300, einem AV III HD300N bzw. einem AV III 400 (alle BRUKER, Billerica, USA) aufgenommen. Die ¹H -NMR-Spektren wurden bei 400 MHz und die ¹³C -NMR-Spektren bei 100 MHz vermessen. Es wurden jeweils 5-13 mg der Probe für ¹H-NMR bzw. ca. 20 mg für ¹³C-NMR in 0,7 ml deuteriertem Lösungsmittel gelöst. Als Referenzstandard wurden TMS bzw. DSS in organischen Lösungsmitteln bzw. deuteriertem Wasser verwendet. Zur Auswertung wurde das Programm MestReC Application (MESTRELAB, Santiago de Compostela, Spanien) verwendet.

10.2.10 Poliermaschine

Zur Politur wurde eine Poliermaschine des Typs Phoenix 4000 (BUEHLER, Esslingen, Deutschland) verwendet. Als Polierteller diente eine Platte mit einem Durchmesser von 300 mm.

10.2.11 Polydopaminbeschichtungen

Dopaminhydrochlorid wurde in TRIS-Puffer (pH 8,5) mit 1 mg/ml, wenn nicht anders erwähnt, gelöst, eine Minute gerührt und anschließend direkt über die Kupfersubstrate gegeben. Nach unterschiedlichen Zeiten wurden die Substrate aus der Lösung genommen, in Wasser geschwenkt und anschließend zweimal im Ultraschallbad für 15 min mit Wasser gewaschen. Die beschichteten Substrate wurden im Stickstoffstrom getrocknet.

10.2.12 REM-Messungen

Die REM-Messungen wurden von Simone Schulze am Institut für Chemische und Technische Verfahrenstechnik an einem EVO LS 25 (ZEISS, Oberkochen, Deutschland) aufgenommen. Als Software wurde SmartSEM® (ZEISS, Oberkochen, Deutschland) verwendet.

10.2.13 Spin-Coating

Es wurde ein Spincoater aus eigener Herstellung verwendet. Die Probenkonzentration betrug 10 mg/ml. Die Beschichtung erfolgte bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 2000 rpm über eine Zeit von 30 Sekunden.

10.2.14 Spray-Coating

Es wurde eine Airbrush Typ A 470 (AZTEK, Vernon Hills, USA) verwendet. Als Sprühzeit wurden drei Minuten gewählt, bei einer Sprühgeschwindigkeit von 2,1 µl/min bei wässrigen Lösungen, 30 µl/min bei chloroformhaltigen Lösungen und 3,5 µl/min bei Methanol-Wasser-Gemischen (1:1).

10.2.15 UV-Vis-Messungen

Es wurde ein UV-Vis-Spektrometer V-630 der Firma JASCO (Sennincho Hachioji, Japan) verwendet. Die Auswertung erfolgte mittels der Software Spectra Manager (JASCO, Sennincho Hachioji, Japan).

10.2.16 XPS-Messungen

Die XPS-Messungen und Auswertungen von reinem Kupfer, Kupfer(II)-hydroxid und Kupfer(I)-oxid wurden am CSIRO (Vic, Clayton, Australien) an einem AXIS Nova Spektrometer (KRATOS ANALYTICAL INC., Manchester, Großbritannien) mit einer monochromatischen Al K α Quelle bei einer Leistung von 180 W (15 kV \times 12 mA) durchgeführt. Es wurde ein hemisphärischer Analysator im fixierten Analyseübertragungsmodus und eine Standardapertur verwendet (Analysebereich 0,3 \times 0,7 mm). Der Gesamtdruck in der Hauptvakuumkammer betrug während der Analyse ca. 8⁻¹⁰ bar. Übersichtsspektren wurden mit einer Photonenenergie von 160 eV durchgeführt.

Die hochaufgelösten Spektren wurden mit einer Photonenenergie von 20 oder 40 eV aufgenommen, was in einer Peakweite von 0,8-1,0 eV resultierte.

Die Proben wurden mit einem Emissionswinkel von 0° bezogen auf die Oberflächennormale. Die Auswertung erfolgte mittels CasaXPS processing Version 2.3.15 (CASA SOFTWARE LTD, Manchester, Großbritannien). Die vorhandenen Elemente wurden mittels der Übersichtsspektren identifiziert. Die Elementkonzentration wurde durch die Peakintegrale und die Sensitivitätsfaktoren (vom Hersteller zur Verfügung gestellt) berechnet. Als Referenz für die Bindungsenergien diente der C1s Peak bei 285,0 eV für aliphatische Kohlenwasserstoffe. Die Genauigkeit der quantitativen XPS-Bestimmung beträgt ca. 10-15%. Die Reproduzierbarkeit ist abhängig vom Signal-Rausch-Verhältnis und ist üblicherweise besser als 5%.

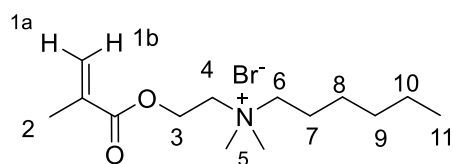
Die XPS-Messungen von mit P(DTUT), P(MV), PDA in TRIS-Puffer und mit pDopaFc beschichtetem Kupfer wurden am Institut für physikalische Chemie der Carl von Ossietzky University von Oldenburg an einem ESCALAB 250 Xi (THERMO FISHER, Waltham, USA) durchgeführt. Die weitere Vorgehensweise stimmt mit der oben beschriebenen überein. Die Auswertung erfolgte mit CasaXPS Version 2.3.19Pro1.0.

Die XPS-Messungen von mit PDA im TRIS-Ethanol-Gemisch (80:20) beschichteten Kupfer wurden am LENA (Laboratory for Emerging Nanometrology) der Technischen Universität Braunschweig an einem Axis Supra (KRATOS ANALYTICAL INC., Manchester, Großbritannien) durchgeführt. Die Photonenenergie betrug bei den Übersichtsspektren 160 eV und bei den Detailscans 20 eV bei einer jeweiligen Leistung von 300 W durchgeführt. Die weitere Vorgehensweise stimmt mit der oben beschriebenen überein. Die Auswertung erfolgte mit CasaXPS Version 2.3.19Pro1.0.

10.3 Monomersynthese

10.3.1 Synthese von Hexyl-DMAEMA

In einem Schlenkkolben wurde DMAEMA (3,0 ml, 17,3 mmol, 1,0 Äq.) in einem Gemisch aus Nitromethan (8,5 ml) und Methanol (2,4 ml) gelöst. Es wurde 1-Bromhexan (3,8 ml, 26,6 mmol, 1,5 Äq.) hinzugefügt, die Reaktionsmischung unter Stickstoff auf 70 °C erhitzt und unter Rückfluss 45 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Eintauchen des Reaktionsgefäßes in ein Eisbad beendet. Danach wurde die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt, in Diethylether ausgefällt und der erhaltene Feststoff im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung wurde der Feststoff in 6 ml eines Nitromethan/Methanol-Gemischs (5:1) gelöst und nochmal in Diethylether ausgefällt und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.



Ausbeute: 3,0837 g, 9,6 mmol, 80,8%

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm]: 6,15 (dq, J = 1,05 Hz, 1H, H-1b), 5,68 (dq, J = 1,44 Hz, 1H, H-1a), 4,67 (t, J = 1,28 Hz, 2H, H-3), 4,16 (m, 2H, H-4), 3,64 (m, 2H, H-6), 3,51 (s, 6H,

H-5), 1,96 (m, 3H, H-2), 1,82-1,74 (m, 2H, H-7), 1,44-1,27 (m, 6H, H-8-10), 0,89 (t, J = 7,06 Hz, 3H, H-11).

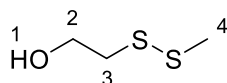
^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm]: 166,3 (1C, C=O), 135,1 (1C, C=CH₂), 127, 3 (1C, C=CH₂), 65,4 (1C, NCH₂CH₂CH₂), 62,2 (1C, OCH₂CH₂N), 58,1 (1C, OCH₂), 51,7 (2C, N(CH₃)₂) 31,2 (1C, CH₂CH₂CH₃), 25,8 (1C, NCH₂CH₂CH₂), 22,8 (1C, NCH₂CH₂CH₂), 22,3 (1C, CH₂CH₃), 18,2 (1C, CH₃C_q), 13,8 (1C, CH₂CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2957 (m), 2866 (w), 1720 (s), 1636 (w), 1553 (w), 1462 (m), 1321 (m), 1296 (m), 1153 (s), 959 (m).

10.3.2 Synthese von MDEMA

Erste Stufe: 2-(Methyldisulfanyl)ethan-1-ol

Es wurde eine 0,3 M NatronlaugeLösung in einem Ethanol-Wassergemisch von 65:1 hergestellt. 2-Mercaptoethanol (5,0 ml, 71,7 mmol, 1,0 Äq.) wurde in dieser Natronlauge (16,75 ml) gelöst und danach 5 min gerührt. Anschließend wurde Dimethyldisulfid (6,4 ml, 105,9 mmol, 1,5 Äq.) der Lösung hinzugefügt, Die Reaktionsmischung auf 80 °C erhitzt und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 18 h bei Raumtemperatur weiter gerührt. Die Reaktion wurde beendet, indem die Reaktionsmischung in 2,5%ige Salzsäure (50 ml) gegeben wurde. Das Produkt wurde mit Diethylether extrahiert (10 mal, je 50 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer auf ca. 100 ml eingengt und anschließend mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen (3 mal, je 100 ml). Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, die Lösung gefiltert und am Rotationsverdampfer eingengt. Die säulenchromatische Aufreinigung erfolgte in einem Hexan-Ethylacetat-Gemisch (3:1). Das Produkt wurde als leicht gelbliches Öl erhalten.



Ausbeute: 5,110 g, 41,2 mmol, 57,5%

Hexan:EA (4:1) R_f = 0,31

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm]: 3,91 (dt, J = 5,90 Hz, 2H, H-2), 2,88 (t, J = 5,80 Hz, 2H, H-3), 2,44 (s, 3H, H-4), 2,13 (t, 1H, H-1).

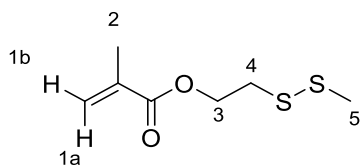
^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm]: 60,3 (1C, HOCH₂), 40,5 (1C, CH₂S), 23,2 (1C, CH₃).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: IR (ATR) [cm^{-1}]: 3329 (m_{breit}), 2918 (m), 2877 (m), 1408 (m), 1290 (w), 1219 (w), 1159 (w), 1053 (s), 1007 (s), 949 (m), 628 (m).

Zweite Stufe: 2-(Methyldisulfanyl)ethylmethacrylat (MDEMA)

2-(Methyldisulfanyl)ethan-1-ol (493,0 mg, 3,9 mmol, 1,0 Äq.), über Calciumchlorid getrocknetes Triethylamin (0,6 ml, 4,3 mmol, 0,7 Äq.) und eine Spatelspitze des Inhibitors 2,6-Ditertbutyl-4-Methylphenol wurden in trockenem Dichlormethan (5 ml) unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Bei 0 °C wurde eine Lösung aus frisch destilliertem Methacrylsäurechlorid (0,5 ml, 5,2 mmol, 1,0 Äq.) in trockenem Dichlormethan (2 ml) zum Reaktionsansatz langsam hinzugetropft. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Dichlormethan wurde am Rotationsverdampfer entfernt, das Rohprodukt in gesättigter NaHCO₃-Lösung (100 ml) aufgenommen und je viermal mit Ethylacetat (100 ml) extrahiert, auf etwa 100 ml eingengt und je dreimal mit gesättigter NaCl-Lösung (100 ml) gewaschen.

Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer eingeeengt und säulenchromatografisch gereinigt (Hexan:Ethylacetat (20:1)). Das Produkt wurde als leicht gelbliches Öl erhalten.



Ausbeute: 509 mg, 2,7 mmol, 66,3%.

Hexan:EA (20:1) $R_f = 0,39$

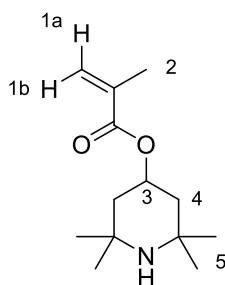
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm]: 6,07 (dq, $J_1 = 1,0$ Hz, $J_2 = 2,0$ Hz, 1H, H-1a), 5,52 (dq, $J_1 = J_2 = 1,6$ Hz, 1H, H-1b), 4,36 (t, $J = 6,7$ Hz, 2H, H-3), 2,91 (t, $J = 6,7$ Hz, 2H, H-4), 2,37 (s, 3H, H-5), 1,96 (dd, $J_1 = 1,0$ Hz, $J_2 = 1,6$ Hz, 3H, H-2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm]: 167,2 (1C, $\text{C}(=\text{O})\text{O}$), 136,1 (1C, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$), 125,9 (1C, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$), 62,7 (1C, OCH_2), 36,5 (1C, CH_2S), 23,5 (1C, SCH_3), 18,3 (1C, C_qCH_3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2927 (m), 2954 (m), 1722 (s), 1639 (w), 1444 (m), 1292 (m), 1242 (m), 1153 (s), 949 (m), 810 (m).

10.3.3 Synthese von TPM

2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol (2,343 g, 14,9 mmol, 1 Äq.) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) (0,214 g, 1,8 mmol, 0,12 Äq.) wurden in trockenem Dichlormethan (15 ml) unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Triethylamin (5,0 ml, 36,1 mmol, 2,4 Äq.) wurde zu der Lösung hinzugegeben. Anschließend wurde Methacrylsäureanhydrid (2,6 ml, 17,4 mmol, 1,15 Äq.) in trockenem Dichlormethan (4 ml) gelöst und über einen Tropftrichter langsam unter Rühren zu der Lösung hinzugegossen und 40 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter Na_2CO_3 -Lösung (3 mal 45 ml) und gesättigter NaCl -Lösung (3 mal 45 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde in Hexan gelöst und filtriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und unter Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 1,61 g, 7,1 mmol, 47,9%

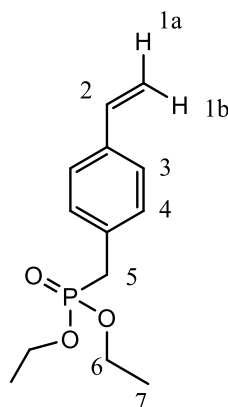
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm]: 6,08 (dq, $J_1 = 0,94$ Hz, $J_2 = 1,73$ Hz, 1H, H-1a), 5,54 (dq, $J = 1,59$ Hz, 1H, H-1b), 5,25 (tt, $J_1 = 11,3$ Hz, $J_2 = 4,2$ Hz, 1H, H-3), 1,98-1,94 (m, 5H, H-2, H-4), 1,25-1,17 (m, 14H, H-4, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm]: 167,0 (1C, $\text{C}(=\text{O})\text{O}$), 136,8 (1C, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}_q$), 125,0 (1C, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}_q$), 69,1 (1C, CH), 51,4 (2C, $\text{CH}_2\text{C}_q(\text{CH}_3)_2\text{NH}$), 43,8 (2C, CHCH_2C_q), 34,7 (2C, NHC_qCH_3), 29,1 (2C, NHC_qCH_3), 18,2 (1C, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}_q\text{CH}_3$).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2962 (m), 1724 (s), 1468 (m), 1367 (m), 1238 (s), 1151 (s), 1024 (m), 962 (s), 689 (w), 858 (w).

10.3.4 Synthese von VBP

Es wurden zwei Lösungen hergestellt. Für Lösung 1 wurde Natriumhydrid (411 mg, 17,1 mmol, 1,2 Äq.) bei 0 °C unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF (20 ml) gelöst und Diethylphosphit (2,2 ml, 17,0 mmol, 1,2 Äq.) über einen Tropftrichter zu der Lösung getropft. Für Lösung 2 wurde Natriumiodid (0,214 g, 1,4 mmol, 0,1 Äq.) bei 0 °C unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF (20 ml) gelöst und 4-Vinylbenzylchlorid (2 ml, 14 mmol, 1,0 Äq.) hinzugefügt. Lösung 1 wurde langsam bei 0 °C zu Lösung 2 hinzugetropft und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden die entstandenen Salze in Ethylacetat (20 ml) ausgefällt, durch Filtration entfernt und mit Ethylacetat gewaschen. Die organische Phase wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Produkt wurde säulenchromatografisch (EA) gereinigt.



Ausbeute: 7,8926 g, 31,1 mmol, 88,8%

EA R_f = 0,44

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm]: 7,36 (d, J = 8,0 Hz, 2H, H-4), 7,26 (dd, J_1 = 7,5 Hz, J_2 = 2,4 Hz, 2H, H-3), 6,69 (dd, J_1 = 10,9 Hz, J_2 = 17,60 Hz, 1H, H-2), 5,73 (dt, J_1 = 17,6 Hz, J_2 = 0,80 Hz, 1H, H-1b), 5,15 (dt, J_1 = 10,9 Hz, J_2 = 0,9 Hz, 1H, H-1a), 4,02 (m, 4H, H-6), 3,14 (d, J = 21,8 Hz, 2H, H-5), 1,25 (t, J = 7,1 Hz, 6H, H-7).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm]: 136,4 (1C, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 136,2 (1C, C_qCH), 131,1 (1C, C_qCH_2), 129,9 (2C, CHC_qCH_2), 126,3 (2C, CHC_qCH), 113,6 (1C, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 62,1 (2C, OCH_2), 34,2 (1C, PCH_2), 16,3 (2C, CH_3).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 160 MHz) δ [ppm]: 26,75 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2982 (m), 2907 (w), 1512 (w), 1399 (w), 1248 (m), 1162 (w), 1022 (s), 955 (s), 853 (m), 785 (m).

10.4 Synthese der Polymere

Die in dieser Arbeit synthetisierten Polymere wurden hauptsächlich mittels ^1H -NMR und IR-Spektroskopie charakterisiert. Eine Analyse des Molekulargewichts mittels Gelpermeationschromatografie (GPC) war für die verschiedenen Polymere aus verschiedenen Gründen nicht durchführbar. Die phosphorhaltigen Copolymere beinhalten neben Phosphonaten bzw. Phosphonsäuren, die explizit zur Anbindung an Metalloxide, wie sie auch auf der

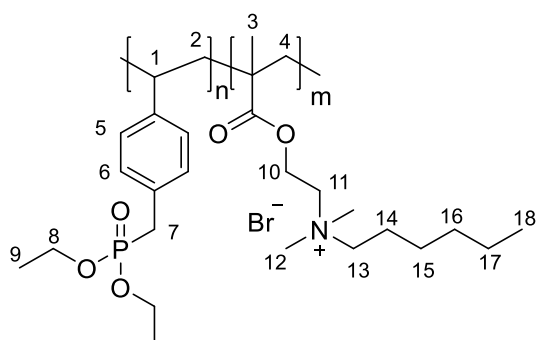
Säulenoberfläche der GPCs vorliegen, verwendet wurden, auch quartäre Ammoniumverbindungen, die ebenfalls in der Lage sind, mit der Säulenoberfläche zu wechselwirken, sodass der diffusionsgetriebene Trennprozess nach hydrodynamischem Radius nicht möglich war. Bei den schwefelhaltigen Verbindungen war eine Charakterisierung mittels GPC ebenfalls nicht möglich, da die Polymere ebenfalls quartäre Ammoniumgruppen trugen. Zudem ist die Löslichkeit der in dieser Arbeit untersuchten schwefelhaltigen Polymer sehr begrenzt, sodass keine geeignete Kombination aus Lösungsmittel und Säulenmaterial existiert.

10.4.1 Synthese Poly(hexyl-DMAEMA-co-VBP) (P(HV))

Für die Synthese der Copolymere wurden verschiedene Zusammensetzungen der Comonomere VBP und Hexyl-DMAEMA in Methanol (1,0 ml) hergestellt (s. Tabelle 10-4) und in ein dickwandiges Reagenzglas gegeben. Der Initiator (AIBN, 1,0 mol%) wurde in Methanol (0,1 ml) gelöst und zu der Reaktionsmischung hinzugegeben. Die Reaktionsmischungen wurden eine Minute mit Stickstoff gespült und 16,0 bzw. 22 h bei 65 °C mit 200 1/min im Rüttelblock polymerisiert. Die Reaktion wurde abgebrochen, indem das Reaktionsgefäß in Eiswasser getaucht wurde. Die Aufreinigung erfolgte durch Dialyse gegen dest. Wasser und anschließender Gefriertrocknung.

Tabelle 10-4: Übersicht über die eingesetzten Monomerverhältnisse, der Verhältnisse im Copolymer, der Ausbeute sowie der Reaktionszeit bei der Synthese von Poly(hexyl-DMAEMA-co-VBP).

m (Hexyl-DMAEMA) [mg]	m (VBP) [mg]	Eingesetztes Verhältnis (H:V)	Verhältnis im Copoly- mer (H:V)	Ausbeute [%]	Reaktions- zeit [h]
272,0	38,0	85:15	24:76	10,1	16
207,7	88,5	65:35	58:42	36,1	22
159,9	128,6	50:50	52:48	12,5	22
111,8	166,8	35:65	41:59	14,2	22
66,1	203,2	20:80	32:68	7,9	22



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm]: 7,17 (s_{br} , 4H, H-5/H-6), 4,06 (s_{br} , 6H, H-8/H-10), 3,3 (s , 6H, H-12), 3,10 (s_{br} , 6H, H-7/H-11/H-13), 2,72 (d_{br} , $J=31,9$ Hz, 1H, H-1), 1,76-1,31 (m , 19H, H-2-4/H-9/H-14-17), 0,95 (s , 3H, H-18).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3285 (w_{br}), 2974 (m), 1710 (m), 1645 (w), 1228 (m), 1026 (s), 956 (s), 847 (w), 777 (w).

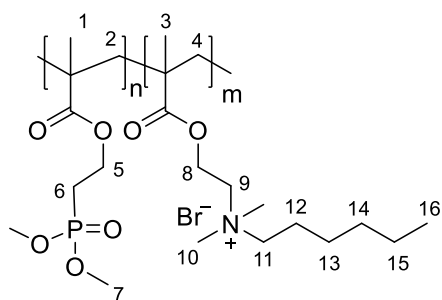
10.4.2 Synthese Poly(DMMEP-co-hexyl-DMAEMA) (P(HP))

Für die Synthese der Copolymere wurden verschiedene Zusammensetzungen der Comonomere DMMEP und Hexyl-DMAEMA in Methanol (1,0 ml) hergestellt

(s. Tabelle 10-5) und in ein dickwandiges Reagenzglas gegeben. Der Initiator (AIBN, 1,0 mol%) wurde in Methanol (0,1 ml) gelöst und zu der Reaktionsmischung hinzugegeben. Die Reaktionsmischungen wurden eine Minute mit Stickstoff gespült und 4 bzw. 6 h bei 65 °C bei 200 1/min im Rüttelblock polymerisiert. Die Reaktion wurde abgebrochen, indem das Reaktionsgefäß in Eiswasser getaucht wurde. Die Aufreinigung erfolgte durch Dialyse gegen dest. Wasser und anschließender Gefriertrocknung.

Tabelle 10-5: Übersicht über die eingesetzten Monomerverhältnisse, der Verhältnisse im Copolymer, der Ausbeute sowie der Reaktionszeit bei der Synthese von Poly(DMMEP-*co*-hexyl-DMAEMA).

m (Hexyl-DMAEMA) [mg]	m (DMMEP) [mg]	Eingesetztes Verhältnis (H:P)	Verhältnis im Copoly- mer (H:P)	Ausbeute [%]	Reaktions- zeit [h]
257,9	45,2	80:20	76:24	47,3	6
209,0	79,0	65:35	60:40	11,6	6
161,6	112,6	50:50	46:54	15,6	4
112,4	145,2	35:65	36:64	36,9	6
64,8	177,8	20:80	19:81	48,9	6

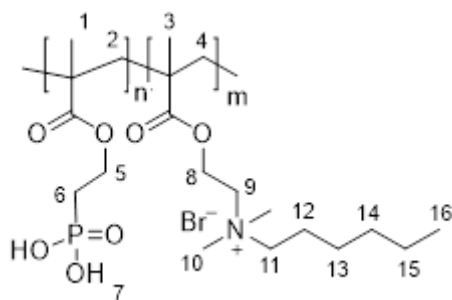


$^1\text{H-NMR}$ (MeOD, 400 MHz) δ [ppm]: 4,45 (s_{br} , 2H, H-8), 4,20 (s_{br} , 6H, H-5), 3,83 (d_{br} , $J = 10,0$ Hz, 6H, H-7), 3,60 (s_{br} , 2H, H-9), 3,48 (s_{br} , 2H, H-11), 3,26 (s_{br} , 6H, H-10), 2,29 (s_{br} , 2H, H-6), 2,02-1,05 (m, 18H, H-1-4/H-12-15), 0,97 (s_{br} , 3H, H-16).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2955 (w), 2925 (w), 1722 (s), 1465 (m), 1146 (s), 1035 (s), 958 (m), 802 (m).

10.4.3 Synthese Poly(MEPS-*co*-hexyl-DMAEMA) (P(HPS))

Die Hydrolyse von Poly(DMMEP-*co*-hexyl-DMAEMA) wurden 100 mg des Polymers in trockenem Acetonitril (5 ml) unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Anschließend wurden langsam Natriumiodid (532,8 mg, 3,55 mmol, 1,0 Äq.) und Trimethylsilylchlorid (384,3 mg, 3,54 mmol, 1,0 Äq.) dazugetropft. Danach wurde die Reaktion 24 h bei 45 °C gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wurde das Reaktionsvolumen eingeeengt, wobei eine tiefbraune viskose Flüssigkeit entsteht, die anschließend in Methanol gelöst und dreimal gegen Methanol und fünfmal gegen dest. Wasser dialysiert wird. Getrocknet wurde das Polymer an der Gefriertrocknung.



Ausbeute: 67,6 mg, 77,0%

Dealkylierungsgrad: 65%

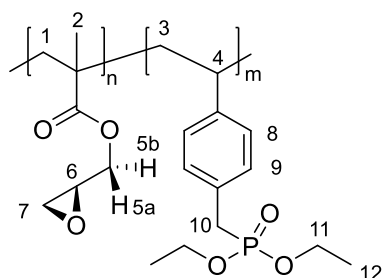
$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz) δ [ppm]: 4,55 (sbr, 2H, H-8), 4,27 (sbr, 5H, H-5), 3,78 (sbr, 2H, H-9), 3,51 (sbr, 2H, H-11), 3,30 (sbr, 6H, H-10), 1,94 (sbr, 2H, H-6), 1,85-1,05 (m, 18H, H-1-4/H-12-15), 0,94 (sbr, 3H, H-16).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2955 (w), 2925 (w), 1722 (s), 1465 (m), 1146 (s), 1052 (s), 958 (m), 897 (m).

10.4.4 Synthese Poly(VG-N-T)

1. Stufe: Poly(GV)

Für die Synthese des Copolymers wurden GMA (357,2 mg, 2,5 mmol, 1,0 Äq.) und VBP (630,1 mg, 2,5 mmol, 1,0 Äq.) in THF (5,0 ml) hergestellt und in ein dickwandiges Reagenzglas gegeben. Der Initiator (AIBN, 8,2 mg, 1,0 mol%) wurde in THF (0,5 ml) gelöst und zu der Reaktionsmischung hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine Minute mit Stickstoff gespült und 6,0 h bei 65 °C polymerisiert. Anschließend wurde die Lösung in kaltem Petrolether (200 ml) ausgefällt, filtriert und im Vakuum getrocknet. Die trockenen Polymere wurden in etwas THF gelöst, erneut in kaltem Petrolether ausgefällt und erneut im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 232,9 mg, 23,6%

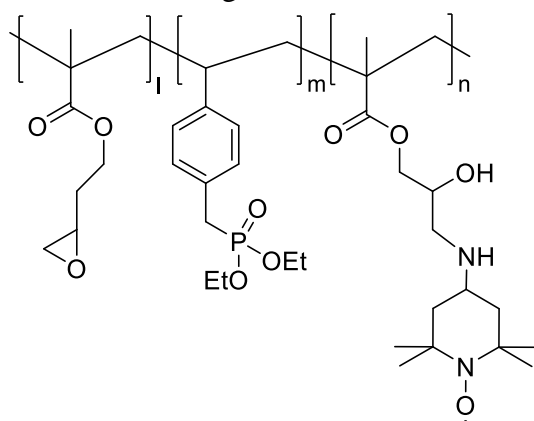
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm]: 7,14 (sbr, 4H, H-8-9), 4,31 (sbr, 1H, H-5a), 4,02 (sbr, 4H, H-11), 3,71 (sbr, 1H, H-5b), 3,20 (sbr, 2H, H-10), 2,86-2,56 (m, 4H, H-4/H-6-7), 2,04-0,55 (m, 13H, H-1-3/H-12).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2953 (m), 2903 (w), 1728 (s), 1513 (w), 1234 (m), 1023 (s), 960 (s), 848 (m), 778 (w).

2. Stufe: Poly(G-N-TV)

Poly(GMA-co-VBP) (100 mg, 47 Gew.-% GMA, 0,3 mmol GMA, 1,0 Äq.) wurden mit TEMPO-amin (287,7 mg, 1,7 mmol, 5,7 Äq.) in Methanol (7,0 ml) für 40 h refluxiert. Das Polymer wurde durch Dialyse gegen dest. Wasser aufgereinigt und an der Gefriertrocknung getrocknet. $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ist zur Charakterisierung der Polymere mit Nitroxidradikalen nicht auswertbar, da freie Radikale durch die Wechselwirkung zwischen

Kernspin und Radikal zu einer schnelleren Protonenrelaxation und damit zur Peakverbreiterung im NMR führen.^[155]



Ausbeute: 116 mg, 76,8%

UV/Vis: 455,5 nm

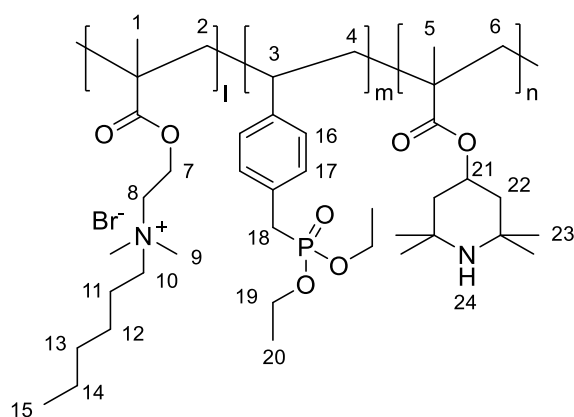
Substitutionsgrad: 100%

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3273 (w_{br}), 3008 (w), 2927 (m), 1724 (s); 1360 (m), 1228 (s), 1045 (w), 1024 (s), 965 (m), 848 (m), 779 (m).

10.4.5 Synthese Poly(hexyl-DMAEMA-*co*-TMP-*co*-VBP) (P(HVTox))

1. Stufe: Poly(hexyl-DMAEMA-*co*-TMPM-*co*-VBP)

VBP (127 mg, 0,5 mmol, 1,0 Äq.), Hexyl-DMAEMA (162 mg, 0,5 mmol, 1,0 Äq.) und TMPM (114 mg, 0,5 mmol, 1,0 Äq.) wurden in DMF (1,5 ml) gelöst. Es wurde AIBN (1 mol%) in DMF (0,15 ml) gelöst und zu der Reaktionsmischung hinzugegeben, welche anschließend 1 min mit Stickstoff gespült wurde. Die Reaktionsmischung wurde im Rüttelblock mit 200 1/min bei 65 °C 18 h gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Dialyse gegen dest. Wasser mit anschließender Trocknung an der Gefriertrocknung.



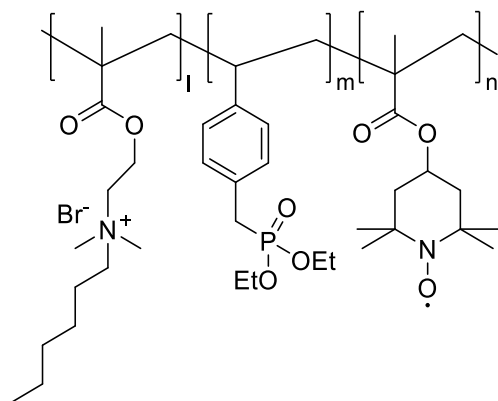
Ausbeute: 229,5 mg, 56,9%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm]: 7,00 (d_{br} , 4H, H-16-17), 5,01 (s_{br} , 1H, H-21), 4,19 (s_{br} , 4H, H-19), 4,00-3,10 (m, 10H, H-8-10), 3,05 (s_{br} , 2H, H-18), 2,42 (s_{br} , 1H, H-3), 2,00-0,12 (m, 47H, H-1/H-2, H-4-6, H-11-15, H-20, H-22-24).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3404 (w), 297 (m), 1719 (s), 1647 (w), 1232 (s), 1173 (m), 1023 (s), 963 (s), 850 (w), 774 (w).

2. Stufe: Poly(hexyl-DMAEMA-co-TMA-co-VBP)

Poly(HTV) (99,1 mg, 66 μ mol TPM, 1,0 Äq.) wurde mit katalytischen Mengen Na_2WO_4 (1,1 mg; 3 μ mol) und EDTA (1,6 mg, 5 μ mol) in Methanol (1,5 ml) gelöst. Anschließend wurde eine wässrige 15%-ige Wasserstoffperoxidlösung (3 ml) dazugegeben und die Reaktionsmischung 43 h gerührt. Die Aufreinigung erfolgte durch Dialyse gegen Wasser und anschließender Trocknung an der Gefriertrocknung. ^1H -NMR-Spektroskopie ist zur Charakterisierung der Polymere mit Nitroxidradikalen nicht auswertbar, da freie Radikale durch die Wechselwirkung zwischen Kernspin und Radikal zu einer schnelleren Protonenrelaxation und damit zur Peakverbreiterung im NMR führen.^[155]



Ausbeute: 89,9 mg, 90,3%

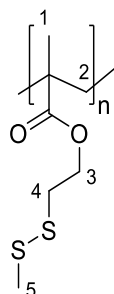
UV/Vis: 458,0 nm.

Oxidationsgrad: 100%

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2979 (w), 2934 (w), 1722 (s), 1466 (m), 1224 (m), 1172 (m), 1024 (s), 963 (s).

10.4.6 Synthese Poly(MDEMA)

MDEMA (191 mg, 1,0 mmol, 1,0 Äq.) wurde im jeweiligen Lösungsmittel (1,0 ml DMF) gelöst und mit einer 1 mol%-igen AIBN-Lösung (0,1 ml) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 min mit Stickstoff gespült und anschließend 27 h bei 65 °C und 200 1/min im Rüttelblock zur Reaktion gebracht. Der Reaktionsabbruch erfolgte durch Eintauchen des Reaktionsgefäßes in Eiswasser. Die Aufarbeitung erfolgte durch Dialyse gegen THF (zweimal) und destilliertem Wasser (sechsmal) und anschließender Gefriertrocknung.



Ausbeute: 121,2 mg, 0,6 mmol, 64%.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm]: 4,25 (s_{br} , 2H, H-3), 2,95 (s_{br} , 2H, H-4), 2,46 (s_{br} , 3H, H-5), 1,96-0,92 (m, 5H, H-1-2).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2986 (m), 1729 (s), 1481 (w), 1138 (s), 958 (m).

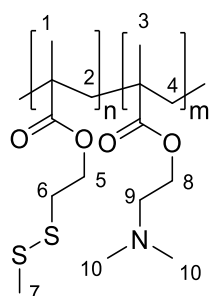
10.4.7 Synthese Poly(hexyl-DMAEMA-co-MDEMA)

1. Stufe: Poly(DMAEMA-co-MDEMA)

In der ersten Stufe wurden verschiedene Zusammensetzungen der Comonomere DMAEMA und MDEMA in THF (1,0 ml bzw. 4,0 ml) hergestellt (s. Tabelle 10-6) und in ein dickwandiges Reagenzglas gegeben. Der Initiator (AIBN, 1,0 mol%) wurde in THF (0,1 ml bzw. 0,4 ml) gelöst und zu der Reaktionsmischung hinzugegeben. Die Reaktionsmischungen wurden eine Minute mit Stickstoff gespült und 16 h bei 65 °C polymerisiert. Die Reaktion wurde abgebrochen, indem das Reaktionsgefäß in Eiswasser getaucht wurde. Zur Aufreinigung wurden die Polymere zweimal gegen THF und sechsmal gegen dest. Wasser dialysiert. Die Trocknung erfolgte an der Gefriertrocknung.

Tabelle 10-6: Übersicht über die eingesetzten Monomerverhältnisse, der Verhältnisse im Copolymer sowie der bei der Synthese von Poly(DMAEMA-co-MDEMA).

m (DMAEMA) [mg]	m (MDEMA) [mg]	Eingesetztes Verhältnis (D:M)	Verhältnis im Copolymer (D:M)	Ausbeute [%]
116,2	38,1	80:20	81:19	29
504,7	210,5	67:33	63:37	45
94,1	68,1	65:35	55:45	46
393,0	382,0	50:50	42:58	23
51,2	125,4	35:65	18:82	45
29,5	154,1	20:80	44:56	40

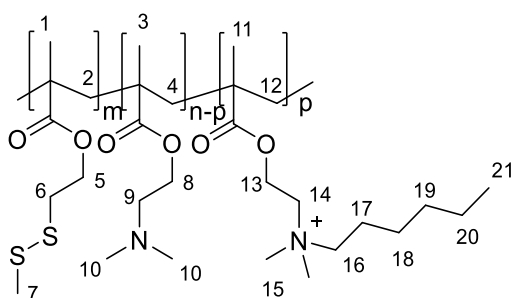


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm]: 4,24 (sbr, 2H, H-5), 4,06 (sbr, 2H, H-8), 2,93 (sbr, 2H, H-6), 2,57 (sbr, 2H, H-9), 2,45 (sbr, 3H, H-7), 2,29 (sbr, 6H, H-10), 2,05-1,60 (m, 4H, H-2/H-4), 1,08 (sbr, 3H, H-1), 0,92 (sbr, 3H, H-3).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2963 (m), 2769 (m), 1725 (s), 1457 (m), 1268 (m), 1238 (m), 1147 (s), 959 (m).

2. Stufe: Poly(hexyl-DMAEMA-co-MDEMA)

In der zweiten Stufe wurde Poly(DMAEMA-co-MDEMA) (100 mg) mit Bromhexan (1,6 Äq. bezogen auf die Menge DMAEMA) und einer Spatelspitze 4-Methoxyphenol in einem Chloroform-THF-Gemisch gelöst und 1 min mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde die Reaktion 72 h bei 200 1/min im Schüttelblock auf 65 °C erhitzt. Die Aufreinigung erfolgte durch Dialyse gegen Methanol (zweimal) und dest. Wasser (sechsmal). Anschließend wurde das Produkt an der Gefriertrocknung getrocknet.



$^1\text{H-NMR}$ (MeOD, 400 MHz) δ [ppm]: 4,45 (sbr, 2H, H-13), 4,28 (sbr, 2H, H-5), 4,11 (sbr, 2H, H-8), 3,80 (sbr, 2H, H-14), 3,26 (sbr, 6H, H-15/16), 3,04 (sbr, 2H, H-6), 2,65 (sbr, 2H, H-9), 2,48 (sbr, 3H, H-7), 2,33 (sbr, 6H, H-10), 1,8-0,90 (m, 26H, H-1-4, H17-21).

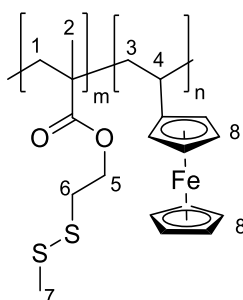
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3376 (mbr), 2926 (m), 1722 (s), 1637 (w), 1458 (w), 1146 (s), 960 (m), 749 (w).

10.4.8 Synthese Poly(MDEMA-co-VFc)

Für die Synthese der Copolymere wurden verschiedene Zusammensetzungen der Comonomere MDEMA und VFc in THF (1,0 ml) hergestellt (s. Tabelle 10-7) und in ein dickwandiges Reagenzglas gegeben. Der Initiator (AIBN, 1,0 mol%) wurde in THF (0,1 ml) gelöst und zu der Reaktionsmischung hinzugegeben. Die Reaktionsmischungen wurden eine Minute mit Stickstoff gespült und 24 h bei 65 °C und 200 1/min im Schüttelblock polymerisiert. Die Reaktion wurde abgebrochen, indem das Reaktionsgefäß in Eiswasser getaucht wurde. Zur Aufreinigung wurde zweimal gegen THF und sechsmal gegen dest. Wasser dialysiert, anschließend folgte die Gefriertrocknung des Produktes.

Tabelle 10-7: Übersicht über die eingesetzten Monomerverhältnisse, der Verhältnisse im Copolymer sowie der bei der Synthese von Poly(MDEMA-co-VFc).

m (MDEMA) [mg]	m (VFc) [mg]	Eingesetztes Verhältnis (M:V)	Verhältnis im Copolymer (M:V)	Ausbeute [%]
172,9	21,6	90:10	88:12	4,5
153,4	41,8	80:20	75:25	10,5
143,0	53,0	75:25	82:18	4,5
134,2	63,7	70:30	69:31	1,2
124,1	74,4	65:35	64:36	3,6
95,6	106,9	50:50	41:59	6,0
63,9	141,3	33:67	52:48	7,5



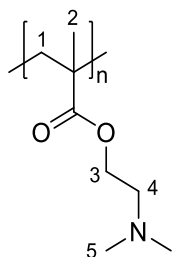
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm]: 4,12 (m, 11H, H-5/H-8), 2,88 (m, 2H, H-6), 2,37 (sbr, 3H, H-7), 2,1-0,78 (m, 8H, H-1-4).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2976 (m), 1715 (s), 1383 (w), 1136 (s), 1053 (s), 955 (m).

10.4.9 Synthese Poly(butylthioacetat-DMAEMA)

1. Stufe: Poly(DMAEMA)

DMAEMA (628,6 mg; 4,0 mmol, 1,0 Äq.) wurde in THF (4 ml) gelöst. AIBN (14,1 mg) wurde in THF (0,86 ml) gelöst und 0,4 ml dieser Lösung wurden der DMAEMA-haltigen Lösung hinzugegeben, sodass insgesamt 1,0 mol% Initiator in der Lösung vorliegen. Die Reaktionsmischung wurde eine Minute mit Stickstoff gespült und anschließend 23 h bei 65 °C und 200 1/min im Schüttelblock zur Reaktion gebracht. Die Aufreinigung erfolgte durch Dialyse gegen dest. Wasser mit anschließender Gefriertrocknung des Produkts.



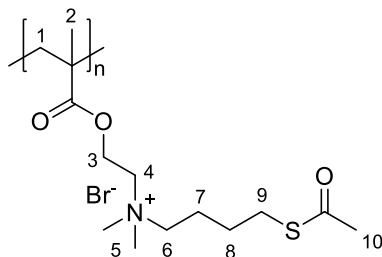
Ausbeute: 438,1 mg; 2,8 mmol; 70%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm]: 4,06 (sbr, 2H, H-3), 2,57 (sbr, 2H, H-4), 2,29 (s, 6H, H-5), 1,91-0,90 (m, 5H, H-1/2).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2963 (m), 2769 (m), 1725 (s), 1457 (m), 1268 (m), 1146 (s), 962 (w).

2. Stufe: Poly(acetylthiobutyl-DMAEMA)

Poly(DMAEMA) (100,7 mg; 0,64 mmol, 1,0 Äq.) wurde mit einer Spatelspitze 4-Methoxyphenol in THF (1,0 ml) gelöst. Zu der Lösung wurde *S*-(4-Bromobutyl)thioacetat (155 μl ; 1,02 mmol; 1,6 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde eine Minute mit Stickstoff gespült und anschließend im Schüttelblock 72 h bei 65 °C und 200 1/min gerührt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Dialyse gegen Methanol (zweimal) und dest. Wasser (sechsmal). Anschließend wurde das Produkt gefriergetrocknet.



Ausbeute: 183,7 mg, 0,5 mmol, 78%

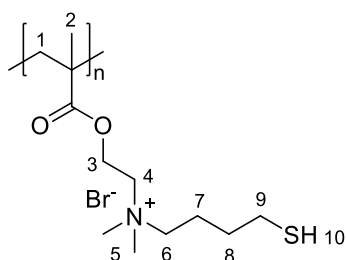
Alkylierungsgrad: 100%

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz) δ [ppm]: 4,54 (sbr, 2H, H-3), 3,86 (sbr, 2H, H-4), 3,51 (sbr, 2H, H-6), 3,26 (s, 6H, H-5), 3,07 (sbr, 2H, H-9), 2,44 (sbr, 3H, H-10), 1,96 (sbr, 4H, H-7/8), 1,74 (sbr, 2H, H-1), 1,18 (sbr, 3H, H-2).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3372 (s), 3271 (s), 2950 (w), 1723 (s), 1682 (s), 1478 (m), 1142 (s), 959 (m), 751 (w), 634 (w).

3. Stufe: Poly(thiobutyl-DMAEMA)

Poly(acetylthiobutyl-DMAEMA) (101,6 mg, 0,28 mmol, 1,0 Äq.) wurde unter Stickstoff in verdünnter Natronlauge (0,2 M, 4 ml, 2,9 Äq.) gelöst und drei Stunden gerührt. Anschließend folgte die Dialyse gegen dest. Wasser (acht mal) mit nachfolgender Gefriertrocknung.



Ausbeute: 82,2 mg, 0,25 mmol, 90,1%

Deacetylierungsgrad: 100%

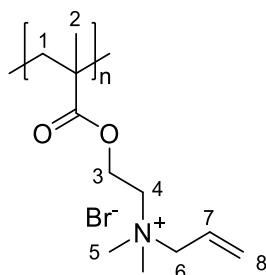
$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz) δ [ppm]: 4,53 (s_{br}, 2H, H-3), 3,81 (s_{br}, 2H, H-4), 3,52 (m, 2H, H-6), 3,27 (s, 6H, H-5), 2,29 (s_{br}, 2H, H-9), 1,93 (s_{br}, 4H, H-7/8), 1,82 (s_{br}, 2H, H-1), 1,03 (s_{br}, 3H, H-2).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3450 (s), 3280 (s), 2965 (m), 2068 (w), 1722 (s), 1644 (m), 1567 (m), 1265 (m), 1145 (s), 651 (w).

10.4.10 Synthese Poly(3,6-Dioxaheptan-1-thioly-DMAEMA)

1. Stufe: Poly(allyl-DMAEMA)

Poly(DMAEMA) (100,5 mg, 0,64 mmol, 1,0 Äq.) wurden mit einer Spatelspitze 4-Methoxyphenol und Allylbromid (87,9 μl , 1,02 mmol, 1,6 Äq.) in THF (1,0 ml) gelöst, eine Minute mit Stickstoff gespült und anschließend unter Lichtausschluss 70 h bei 65 °C und 200 1/min im Schüttelblock zur Reaktion gebracht. Darauf folgte die Reinigung durch Dialyse gegen Wasser und anschließender Gefriertrocknung.



Ausbeute: 162 mg, 0,58 mmol, 91,4%

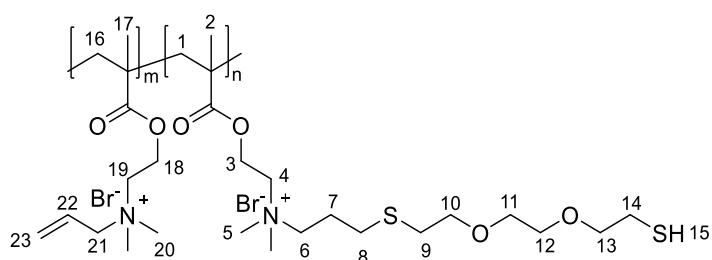
Alkylierungsgrad: 100%

$^1\text{H-NMR}$ (MeOD, 400 MHz) δ [ppm]: 6,23 (s_{br}, 1H, H-7), 5,83 (m, 2H, H-8), 4,55 (s_{br}, 2H, H-3), 4,32 (s_{br}, 2H, H-6), 3,98 (s_{br}, 2H, H-4), 3,32 (s_{br}, 6H, H-5), 2,02 (s_{br}, 2H, H-1), 1,12 (s_{br}, 3H, H-2).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3358 (w), 3050 (w), 2945 (w), 1721 (s), 1636 (w), 1454 (m), 1175 (m).

2. Stufe: Poly(3,6-Dioxaheptan-1-thioly-DMAEMA)

Poly(allyl-DMAEMA) (100,9 mg, 0,36 mmol, 1,0 Äq.) wurde mit 2,2-Ethylendioxydiethanthiol (176 μl , 1,08 mmol, 3,0 Äq.) in trockenem DMF (8 ml) unter Stickstoff gelöst. Anschließend wurde 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (13,6 mg, 0,08 mmol, 0,2 Äq.) hinzugegeben und erneut mit Stickstoff gespült. Die Reaktionsmischung wurde 1,5 h unter UV-Licht (256 nm) zur Reaktion gebracht und anschließend durch Dialyse gegen dest. Wasser (acht Mal) gereinigt. Das Produkt wurde an der Gefriertrocknung getrocknet.



Ausbeute: 100,7 mg, 88,2%

Substitutionsgrad: 20%

$^1\text{H-NMR}$ (NaOD (1 M), 400 MHz) δ [ppm]: 6,19 (s_{br}, 1H, H-22), 5,75 (d_{br}, 2H, H-23), 4,37 (s_{br}, 4H, H-3/H-18), 3,96 (s_{br}, 2H, H-21), 3,79 (t ($J = 4,147$ Hz), 4H, H-9/H-13), 3,66 (s_{br}, 2H, H-4), 3,59 (s_{br}, 2H, H-19), 3,56 (s, 4H, H-11-12), 3,34 (s, 12H, H-5/H-20), 3,26 (s_{br}, 2H, H-6), 2,92 (m, 4H, H-10/H-13), 2,75 (s_{br}, 2H, H-9), 2,67 (dt, $J^1 = 1,835$ Hz, $J^2 = 3,681$ Hz, 2H, H-14), 2,62 (s_{br}, 2H, H-8), 2,19 (s_{br}, 2H, H-7), 2,13-0,49 (m, 10H, H-1-2/ H15-17).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3396 (s_{br}), 3013 (w), 2925 (m), 2856 (w), 2088 (w), 1722 (s), 1635 (m), 1472 (m), 1144 (s).

11 Literatur

- [1] A. Charlot, V. Sciannaméa, S. Lenoir, E. Faure, R. Jérôme, C. Jérôme, C. van de Weerd, J. Martial, C. Archambeau, N. Willet et al., *J Mater Chem* **2009**, *19*, 4117.
- [2] H. Menzel, *Nachr Chem* **2011**, *59*, 1039.
- [3] M. M. Konai, B. Bhattacharjee, S. Ghosh, J. Haldar, *Biomacromolecules* **2018**, *19*, 1888.
- [4] M. Slusznia, *Dissertation*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, **2012**.
- [5] D. Dimitrov, D. Hadjiev, I. Nikov, *Biochem Eng J* **2007**, *37*, 238.
- [6] Q. Zhang, P. Wang, D. Zhang, *Int J Electrochem Sci* **2012**, *7*, 11528.
- [7] Y. A. Gorby, S. Yanina, J. S. McLean, K. M. Rosso, D. Moyles, A. Dohnalkova, T. J. Beveridge, I. S. Chang, B. H. Kim, K. S. Kim et al., *P Natl Acad Sci USA* **2006**, *103*, 11358.
- [8] M. C. Potter, *Proc R Soc B* **1911**, *84*, 260.
- [9] U. Schröder, F. Harnisch, L. T. Angenent, *Energy Environ Sci* **2015**, *8*, 513.
- [10] B. Haberkern, W. Maier, U. Schneider, *Steigerung der Energieeffizienz auf kommunalen Kläranlagen*, Dessau-Roßlau, **2008**.
- [11] B. Logan, S. Cheng, V. Watson, G. Estadt, *Environ Sci Technol* **2007**, *41*, 3341.
- [12] M. Zhou, M. Chi, J. Luo, H. He, T. Jin, *J Power Sources* **2011**, *196*, 4427.
- [13] D. R. Lide (Hrsg.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, CRC Press, Boca Raton, **2005**.
- [14] S. Zheng, F. Yang, S. Chen, L. Liu, Q. Xiong, T. Yu, F. Zhao, U. Schröder, H. Hou, *J Power Sources* **2015**, *284*, 252.
- [15] J. M. Sonawane, P. C. Ghosh, S. B. Adeloju, *Electrochim Acta* **2018**, *287*, 96.
- [16] M. Jarosz, J. Grudzień, K. Kamiński, K. Gawlak, K. Wolski, M. Nowakowska, G. D. Sulka, *Electrochim Acta* **2019**, *296*, 999.
- [17] K.-B. Pu, Q. Ma, W.-F. Cai, Q.-Y. Chen, Y.-H. Wang, F.-J. Li, *Biochem Eng J* **2018**, *132*, 255.
- [18] G. M. Gadd, A. J. Griffiths, *Microb Ecol* **1978**, *4*, 303.
- [19] A. Baudler, I. Schmidt, M. Langner, A. Greiner, U. Schröder, *Energy Environ Sci* **2015**, *8*, 2048.
- [20] S. Chen, P. Wang, D. Zhang, *Corros Sci* **2014**, *87*, 407.
- [21] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *J Am Chem Soc* **1992**, *114*, 9022.
- [22] S. Chen, Y. Chen, Y. Lei, Y. Yin, *Electrochem Commun* **2009**, *11*, 1675.
- [23] D. Wu, D. Xing, L. Lu, M. Wei, B. Liu, N. Ren, *Bioresource Technol* **2013**, *135*, 630.
- [24] E. Taşkan, B. Özkaya, H. Hasar, *Environ Prog Sustain Energy* **2016**, *35*, 110.
- [25] D. Sung, S. Yang, *Electrochim Acta* **2014**, *133*, 40.
- [26] A. Heller, B. Feldman, *Chem Rev* **2008**, *108*, 2482.
- [27] U. Schröder, J. Nießen, F. Scholz, *Angew Chem* **2003**, *115*, 2986.
- [28] V. Coman, T. Gustavsson, A. Finkelsteinas, C. von Wachenfeldt, C. Hägerhäll, Lo Gorton, *J Am Chem Soc* **2009**, *131*, 16171.
- [29] Y. Qiao, S.-J. Bao, C. M. Li, X.-Q. Cui, Z.-S. Lu, J. Guo, *J Am Chem Soc nano* **2008**, *2*, 113.
- [30] D. Zhong, X. Liao, Y. Liu, N. Zhong, Y. Xu, *Biosens Bioelectron* **2018**, *119*, 70.

- [31] E. F. Palermo, K. Kuroda, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 1416.
- [32] N. Adden, A. Hoffmann, G. Gross, H. Windhagen, F. Thorey, H. Menzel, *J Biomat Sci-Polym E* **2007**, *18*, 303.
- [33] S. Lackner, M. Holmberg, A. Terada, P. Kingshott, B. F. Smets, *Water res* **2009**, *43*, 3469.
- [34] S. Chen, X. Chen, S. Hou, P. Xiong, Y. Xiong, F. Zhang, H. Yu, G. Liu, Y. Tian, *RSC Adv* **2016**, *6*, 114937.
- [35] L. Zeng, S. Zhao, M. He, *J Power Sources* **2018**, *376*, 33.
- [36] M. V. Baker, J. Lu, Issa, T. B., Singh, P., J. Stauch, *Aust J Chem* **2004**, *57*, 207.
- [37] G. Hauffman, Q. Maguin, J.-P. Bourgeois, A. Vlad, J.-F. Gohy, *Macromol Rapid Comm* **2014**, *35*, 228.
- [38] S. M. Kang, N. S. Hwang, J. Yeom, S. Y. Park, P. B. Messersmith, I. S. Choi, R. Langer, D. G. Anderson, H. Lee, *Adv Funct Mater* **2012**, *22*, 2949.
- [39] S. Inoue, E. A. Parra, A. Higa, Y. Jiang, P. Wang, C. R. Buie, J. D. Coates, L. Lin, *Sensor Actuat A-Phys* **2012**, *177*, 30.
- [40] J. M. Sonawane, A. Yadav, P. C. Ghosh, S. B. Adeloju, *Biosens Bioelectron* **2017**, *90*, 558.
- [41] H. Liu, S. Grot, B. E. Logan, *Environ Sci Technol* **2005**, *39*, 4317.
- [42] X.-C. Zhang, A. Ranta, A. Halme, *Biosens Bioelectron* **2006**, *21*, 2052.
- [43] R. A. Rozendal, H. V. M. Hamelers, K. Rabaey, J. Keller, C. J. N. Buisman, *Trends biotechnol* **2008**, *26*, 450.
- [44] P. Aelterman, K. Rabaey, H. T. Pham, N. Boon, W. Verstraete, *Environ Sci Technol* **2006**, *40*, 3388.
- [45] E. Taskan, B. Ozkaya, H. Hasar, *Water Sci Technol* **2015**, *71*, 320.
- [46] P. Nouri, G. Najafpour Darzi, *Eng Life Sci* **2017**, *17*, 545.
- [47] D.-y. Yu, G. Wang, F.-c. Xu, L.-m. Chen, *Enrgy Proced* **2012**, *16*, 1664.
- [48] A. Baudler, M. Langner, C. Rohr, A. Greiner, U. Schröder, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 253.
- [49] Y. Liu, F. Harnisch, K. Fricke, U. Schröder, V. Climent, J. M. Feliu, *Biosens Bioelectron* **2010**, *25*, 2167.
- [50] S. Cheng, Y. Ye, W. Ding, B. Pan, *J Power Sources* **2014**, *248*, 931.
- [51] X. Zhu, B. E. Logan, *J Chem Technol Biotechnol* **2014**, *89*, 471.
- [52] D. Pocaznoi, A. Calmet, L. Etcheverry, B. Erable, A. Bergel, *Energy Environ Sci* **2012**, *5*, 9645.
- [53] P. Ledezma, B. C. Donose, S. Freguia, J. Keller, *Electrochim Acta* **2015**, *158*, 356.
- [54] F. Kargi, S. Eker, *J Chem Technol Biotechnol* **2007**, *82*, 658.
- [55] S. F. Ketep, A. Bergel, A. Calmet, B. Erable, *Energy Environ Sci* **2014**, *7*, 1633.
- [56] J. Jayapriya, J. Gopal, V. Ramamurthy, U. Kamachi Mudali, B. Raj, *Compos Part B-Eng* **2012**, *43*, 1329.
- [57] J. Kramer, S. Soukiazian, S. Mahoney, J. Hicks-Garner, *J Power Sources* **2012**, *210*, 122.
- [58] L. Yang, S. Wang, S. Peng, H. Jiang, Y. Zhang, W. Deng, Y. Tan, M. Ma, Q. Xie, *Chem Commun* **2015**, *21*, 10634.
- [59] J. Hou, Z. Liu, S. Yang, Y. Zhou, *J Power Sources* **2014**, *258*, 204.
- [60] D. A. Jadhav, A. N. Ghadge, M. M. Ghangrekar, *Bioresource Technol* **2015**, *191*, 110.

- [61] X. Peng, S. Chen, L. Liu, S. Zheng, M. Li, *Electrochim Acta* **2016**, 194, 246.
- [62] Y. Liang, H. Feng, D. Shen, N. Li, K. Guo, Y. Zhou, J. Xu, W. Chen, Y. Jia, B. Huang, *J Power Sources* **2017**, 342, 98.
- [63] Y. L. Kang, S. Ibrahim, S. Pichiah, *Bioresource Technol* **2015**, 189, 364.
- [64] A. J. Epstein, J. M. Ginder, F. Zuo, R. W. Bigelow, H. S. Woo, D. B. Tanner, A. F. Richter, W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, *Synthetic Met* **1987**, 18, 303.
- [65] H. Xu, L. Wang, Q. Wen, Y. Chen, L. Qi, J. Huang, Z. Tang, *Bioelectrochemistry* **2019**, 129, 144.
- [66] K. Scott, G. A. Rimbui, K. P. Katuri, K. K. Prasad, I. M. Head, *Trans Inst Chem Eng* **2007**, 85, 481.
- [67] J. Nießen, U. Schröder, M. Rosenbaum, F. Scholz, *Electrochem Commun* **2004**, 6, 571.
- [68] J. M. Sonawane, S. A. Patil, P. C. Ghosh, S. B. Adeloju, *J Power Sources* **2018**, 379, 103.
- [69] R. van Houdt, C. W. Michiels, *Res Microbiol* **2005**, 156, 626.
- [70] G. Bitton, V. Freihöfer, *Microb Ecol* **1978**, 4, 119.
- [71] S. Kato, K. Hashimoto, K. Watanabe, *P Natl A Sci USA* **2012**, 109, 10042.
- [72] A. Baudler, S. Riedl, U. Schröder, *Front Energy Res* **2014**, 2, 260.
- [73] F. Harnisch, C. Koch, S. A. Patil, T. Hübschmann, S. Müller, U. Schröder, *Energy Environ Sci* **2011**, 4, 1265.
- [74] F. Caccavo, JR., D. J. Lonergan, D. R. Lovley, M. Davis, J. F. Stolz, M. J. McInerney, *Appl Environ Microb* **1994**, 60, 3752.
- [75] K. B. Gregory, D. R. Bond, D. R. Lovley, *Environ microbiol* **2004**, 6, 596.
- [76] G. Reguera, K. D. McCarthy, T. Mehta, J. S. Nicoll, M. T. Tuominen, D. R. Lovley, *Nature* **2005**, 435, 1098.
- [77] D. R. Bond, S. M. Strycharz-Glaven, L. M. Tender, C. I. Torres, *ChemSusChem* **2012**, 5, 1099.
- [78] L. V. Richter, A. E. Franks, R. M. Weis, S. J. Sandler, *J Bacteriol* **2017**, 199.
- [79] K. Artyushkova, J. A. Cornejo, L. K. Ista, S. Babanova, C. Santoro, P. Atanassov, A. J. Schuler, *Biointerphases* **2015**, 10, 19013.
- [80] P. S. Jana, K. Katuri, P. Kavanagh, A. Kumar, D. Leech, *PCCP Phys Chem Ch Ph* **2014**, 16, 9039.
- [81] S. A. Patil, C. Hägerhäll, Lo Gorton, *Bioanal Rev* **2012**, 4, 159.
- [82] E. Jenkel, B. Rumbach, *Z Elektrochem* **1951**, 55, 612.
- [83] R. A. L. Jones, R. W. Richards (Hrsg.) *Polymers at Surfaces and Interfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, **1999**.
- [84] J. G. van Alsten, *Langmuir* **1999**, 15, 7605.
- [85] G. Guerrero, P. H. Mutin, A. Vioux, *Chem Mater* **2001**, 13, 4367.
- [86] J. Schwartz, M. J. Avaltroni, M. P. Danahy, B. M. Silverman, E. L. Hanson, J. E. Schwarzbauer, K. S. Midwood, E. S. Gawalt, *Mater Sci Eng C* **2003**, 23, 395.
- [87] M. Textor, L. Ruiz, R. Hofer, A. Rossi, K. Feldman, G. Hähner, N. D. Spencer, *Langmuir* **2000**, 16, 3257.
- [88] A. Raman, M. Dubey, I. Gouzman, E. S. Gawalt, *Langmuir* **2006**, 22, 6469.
- [89] M. S. Lim, K. J. Smiley, E. S. Gawalt, *Scanning* **2010**, 32, 304.
- [90] S. P. Pujari, L. Scheres, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, *Angew Chem Int Edit* **2014**, 53, 6322.

- [91] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *J Am Chem Soc* **1992**, *114*, 1990.
- [92] D. J. Lavrich, S. M. Wetterer, S. L. Bernasek, G. Scoles, *J Phys Chem B* **1998**, *102*, 3456.
- [93] F. Schreiber, *Prog Surf Sci* **2000**, *65*, 151.
- [94] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem Rev* **2005**, *105*, 1103.
- [95] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y. T. Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo, *J Am Chem Soc* **1991**, *113*, 7152.
- [96] B. V. Appa Rao, M. Y. Iqbal, B. Sreedhar, *Electrochim Acta* **2010**, *55*, 620.
- [97] J. F. Beecher, *Surf Interface Anal* **1991**, *17*, 245.
- [98] Y. K. Al-Haidary, J. M. Saleh **1988**, *84*, 3043.
- [99] C. Erdelen, L. Häussling, R. Naumann, H. Ringsdorf, H. Wolf, J. Yang, M. Liley, J. Spinke, W. Knoll, *Langmuir* **1994**, *10*, 1246.
- [100] T. J. Lenk, V. M. Hallmark, J. F. Rabolt, L. Haeussling, H. Ringsdorf, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1230.
- [101] J. M. Stouffer, T. J. McCarthy, *Macromolecules* **1988**, *21*, 1204.
- [102] A. Kolodziej, F. Fernandez-Trillo, P. Rodriguez, *J Electroanal Chem* **2018**, *819*, 51.
- [103] S.-i. Imabayashi, D. Hobara, T. Kakiuchi, W. Knoll, *Langmuir* **1997**, *13*, 4502.
- [104] J. L. Shepherd, A. Kell, E. Chung, C. W. Sinclair, M. S. Workentin, D. Bizzotto, *J Am Chem Soc* **2004**, *126*, 8329.
- [105] P. Kongsumrit, S. Kheawhom, *Adv Mat Res* **2013**, *646*, 18.
- [106] H. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller, P. B. Messersmith, *Science* **2007**, *318*, 420.
- [107] Y. Liu, K. Ai, L. Lu, *Chem Rev* **2014**, *114*, 5057.
- [108] D. R. Dreyer, D. J. Miller, B. D. Freeman, D. R. Paul, C. W. Bielawski, *Langmuir* **2012**, *28*, 6428.
- [109] S. Hong, Y. S. Na, S. Choi, I. T. Song, W. Y. Kim, H. Lee, *Adv Funct Mater* **2012**, *22*, 4711.
- [110] N. F. Della Vecchia, R. Avolio, M. Alfè, M. E. Errico, A. Napolitano, M. d'Ischia, *Adv Funct Mater* **2013**, *23*, 1331.
- [111] J. Liebscher, R. Mrówczyński, H. A. Scheidt, C. Filip, N. D. Hădade, R. Turcu, A. Bende, S. Beck, *Langmuir* **2013**, *29*, 10539.
- [112] Y. Li, M. Liu, C. Xiang, Q. Xie, S. Yao, *Thin Solid Films* **2006**, *497*, 270.
- [113] M. D. Hawley, S. V. Tatawawadi, S. Piekarski, R. N. Adams, *J Am Chem Soc* **1967**, *89*, 447.
- [114] T. Łuczak, *Electrochim Acta* **2008**, *53*, 5725.
- [115] Y. Yang, P. Qi, Y. Ding, M. F. Maitz, Z. Yang, Q. Tu, K. Xiong, Y. Leng, N. Huang, *J Mater Chem B* **2015**, *3*, 72.
- [116] V. Ball, D. Del Frari, V. Toniazzo, D. Ruch, *J colloid interf sci* **2012**, *386*, 366.
- [117] J. H. Ryu, P. B. Messersmith, H. Lee, *ACS Appl Mater Inter* **2018**, *10*, 7523.
- [118] F. Bernsmann, V. Ball, F. Addiego, A. Ponche, M. Michel, J. J. d. A. Gracio, V. Toniazzo, D. Ruch, *Langmuir* **2011**, *27*, 2819.
- [119] J. Cui, J. Iturri, J. Paez, Z. Shafiq, C. Serrano, M. d'Ischia, A. del Campo, *Macromol Chem Phys* **2014**, *215*, 2403.
- [120] H. G. Tompkins, *Handbook of ellipsometry*, Andrew [u.a.], Norwich, NY [u.a.], **2010**.

- [121] H. G. Tompkins, *A User's Guide to ellipsometry*, Dover Publications, Mineola, N.Y., **2006**.
- [122] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films. From Langmuir--Blodgett to Self-Assembly*, Elsevier Science, Burlington, **1991**.
- [123] J. M. Howe, *Interfaces in materials. Atomic structure, thermodynamics and kinetics of solid-vapor, solid-liquid and solid-solid interfaces*, Wiley, New York, NY, **1997**.
- [124] R. A. L. Jones, R. W. Richards, *Polymers at surfaces and interfaces*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, **2009**.
- [125] G. Binnig, Quate C. F., C. Gerber, *Phys Rev Lett* **1986**, 56, 930.
- [126] P. Eaton, P. West, *Atomic Force Microscopy*, Oxford University Press, Oxford, **2010**.
- [127] G. Schwedt, T. C. Schmitdt, O. J. Schmitzs, *Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis*, 3. Aufl., John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, **2016**.
- [128] J. R. Dean, *practical inductively coupled plasma spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc, Chichester, **2005**.
- [129] H. Naumer, W. Heller (Hrsg.) *Untersuchungsmethoden in der Chemie. Einführung in die moderne Analytik*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [130] C. Colliex, *Elektronenmikroskopie. Eine anwendungsbezogene Einführung*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, **2008**.
- [131] D. C. Harris (Hrsg.) *Lehrbuch der quantitativen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [132] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [133] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2017**, 95, 197.
- [134] M. Thakurathi, E. Gurung, M. M. Cetin, Thalangamaarachchige, Vidura, D., M. F. Mayer, C. Korzeniewski, E. L. Quitevis, *Electrochim Acta* **2018**, 259, 245.
- [135] A. Aoki, R. Rajagopalan, A. Heller, *J Phys Chem* **1995**, 99, 5102.
- [136] C. Pfaffenroth, *Dissertation*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, **2011**.
- [137] A. K. Hoffmann, A. T. Henderson, *J Am Chem Soc* **1961**, 83, 4671.
- [138] D. P. Hickey, R. D. Milton, D. Chen, M. S. Sigman, S. D. Minter, *J Am Chem Soc Catal* **2015**, 5, 5519.
- [139] Y. Ikeda, T. Yoshinari, Y. Nagasaki, *J Biomed Mater Res-A* **2015**, 103, 2815.
- [140] T. Yoshitomi, Y. Yamaguchi, A. Kikuchi, Y. Nagasaki, *Acta Biomater* **2012**, 8, 1323.
- [141] K. Nakahara, S. Iwasa, M. Satoh, Y. Morioka, J. Iriyama, M. Suguro, E. Hasegawa, *Chem Phys Lett* **2002**, 359, 351.
- [142] A. Groschopp, *Masterarbeit*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig, **2014**.
- [143] M. Grams, *Masterarbeit*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig, **2015**.
- [144] F. Mao, N. Mano, A. Heller, *J Am Chem Soc* **2003**, 125, 4951.
- [145] N. Menschutkin, *Ber Dtsch Chem Ges* **1895**, 28, 1398.
- [146] R. Frantz, J.-O. Durand, F. Carré, G. F. Lanneau, J. Le Bideau, B. Alonso, D. Massiot, *Chem Eur J* **2003**, 9, 770.
- [147] S. Das, M. Kar, S. S. Gupta, *Polym Chem* **2013**, 4, 4087.
- [148] T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett* **1978**, 28, 2523.

- [149] T. Janoschka, A. Teichler, A. Krieg, M. D. Hager, U. S. Schubert, *J Polym Sci A Polym Chem* **2012**, *50*, 1394.
- [150] S. Xu, I. Held, B. Kempf, H. Mayr, W. Steglich, H. Zipse, *Chem Eur J* **2005**, *11*, 4751.
- [151] T. Kurosaki, K. W. Lee, M. Okawara, *J Polym Sci Pol Chem* **1972**, *10*, 3295.
- [152] L. Rostro, S. H. Wong, B. W. Boudouris, *Macromolecules* **2014**, *47*, 3713.
- [153] M. Waßmann, *Dissertation*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, **2015**.
- [154] Z. Vazifehasl, S. Hemmati, M. Zamanloo, M. Jaymand, *Macromol Res* **2013**, *21*, 427.
- [155] J. F. W. Keana, *Chem Rev* **1978**, *78*, 37.
- [156] C. Lorenz, A. Hoffmann, G. Gross, H. Windhagen, P. Dellinger, K. Möhwald, W. Dempwolf, H. Menzel, *Macromol Biosci* **2011**, *11*, 234.
- [157] N. Adden, L. J. Gamble, D. G. Castner, A. Hoffmann, G. Gross, H. Menzel, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 2552.
- [158] O. Prucker, C. A. Naumann, J. Rühe, W. Knoll, C. W. Frank, *J Am Chem Soc* **1999**, *121*, 8766.
- [159] T. Ohara, Y. Matsumoto, H. Ohashi, *Phys Fluids A Fluid* **1989**, *1*, 1949.
- [160] C. Dumas, A. Mollica, D. Féron, R. Basseguy, L. Etcheverry, A. Bergel, *Bioresource Technol* **2008**, *99*, 8887.
- [161] E. Guerrini, P. Cristiani, M. Grattieri, C. Santoro, B. Li, S. Trasatti, *J Electrochem Soc* **2013**, *161*, H62-H67.
- [162] M. Röhe, *Masterarbeit*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig, **2016**.
- [163] H. von Canstein, J. Ogawa, S. Shimizu, J. R. Lloyd, *Appl Environ Microb* **2008**, *74*, 615.
- [164] C. Bressy-Brondino, B. Boutevin, Y. Hervaud, M. Gaboyard, *J Appl Polym Sci* **2002**, *83*, 2277.
- [165] S. Marcinko, A. Y. Fadeev, *Langmuir* **2004**, *20*, 2270.
- [166] K. Asami, K. Hashimoto, *Corros Sci* **1979**, *19*, 1007.
- [167] E. Vogler, *Masterarbeit*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, **2016**.
- [168] C. Dumas, R. Basseguy, A. Bergel, *Electrochim Acta* **2008**, *53*, 5235.
- [169] J. Bosch, K.-Y. Lee, S.-F. Hong, F. Harnisch, U. Schröder, R. U. Meckenstock, *Curr Microbiol* **2014**, *68*, 763.
- [170] C. de la Fuente-Núñez, F. Reffuveille, K. E. Fairfull-Smith, R. E. W. Hancock, *Antimicrob agents ch* **2013**, *57*, 4877.
- [171] C. E. Hoyle, C. N. Bowman, *Angew Chem Int Edit* **2010**, *49*, 1540.
- [172] M. G. Baldwin, K. E. Johnson, *J Polym Sci A1* **1967**, *5*, 2091.
- [173] Z. Liu, M. Cardosi, J. Rodgers, G. Lillie, L. Simpson, *React Funct Polym* **2010**, *70*, 715.
- [174] Y. Zhang, J. Zhou, X. Zhang, J. Hu, H. Gao, *Appl Surf Sci* **2014**, *320*, 200.
- [175] G. H. Major, N. Fairley, P. M. A. Sherwood, M. R. Linford, J. Terry, V. Fernandez, K. Artyushkova, *J Vac Sci Technol* **2020**, *38*, 0612036/1-061203/22.
- [176] Q. Yan, N. Zhi, L. Yang, G. Xu, Q. Feng, Q. Zhang, S. Sun, *Sci Rep* **2020**, *10*, 10607.
- [177] R. L. Deutscher, R. Woods, *J. Appl. Electrochem* **1986**, *16*, 413.
- [178] Q. Du, J. An, J. Li, L. Zhou, N. Li, X. Wang, *J Power Sources* **2017**, *343*, 477.
- [179] Z. Du, H. Li, T. Gu, *Biotechnol Adv* **2007**, *25*, 464.

- [180] S. C. Lin, C.-T. Chen, I. Bdikin, V. Ball, J. Gracio, M. J. Buehler, *Soft Matter* **2014**, *10*, 457.
- [181] R. Li, K. Parvez, F. Hinkel, X. Feng, K. Müllen, *Angew Chem Int Edit* **2013**, *52*, 5535.
- [182] O. Pop-Georgievski, Š. Popelka, M. Houska, D. Chvostová, V. Proks, F. Rypáček, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 3232.
- [183] O. Pop-Georgievski, N. Neykova, V. Proks, J. Houdkova, E. Ukraintsev, J. Zemek, A. Kromka, F. Rypáček, *Thin Solid Films* **2013**, *543*, 180.
- [184] R. A. Zangmeister, T. A. Morris, M. J. Tarlov, *Langmuir* **2013**, *29*, 8619.
- [185] A. Schöll, Y. Zou, M. Jung, T. Schmidt, R. Fink, E. Umbach, *J Chem Phys* **2004**, *121*, 10260.
- [186] Z. B. Zhang, S. J. Yuan, X. L. Zhu, K. G. Neoh, E. T. Kang, *Biosens Bioelectron* **2010**, *25*, 1102.
- [187] J. D. Ciubuc, K. E. Bennet, C. Qiu, M. Alonzo, W. G. Durrer, F. S. Manciú, *Biosensors* **2017**, *7*.
- [188] L. R. Beuth, C. P. Pfeiffer, U. Schröder, *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 3102.

12 Anhang

12.1 NMR-Spektren

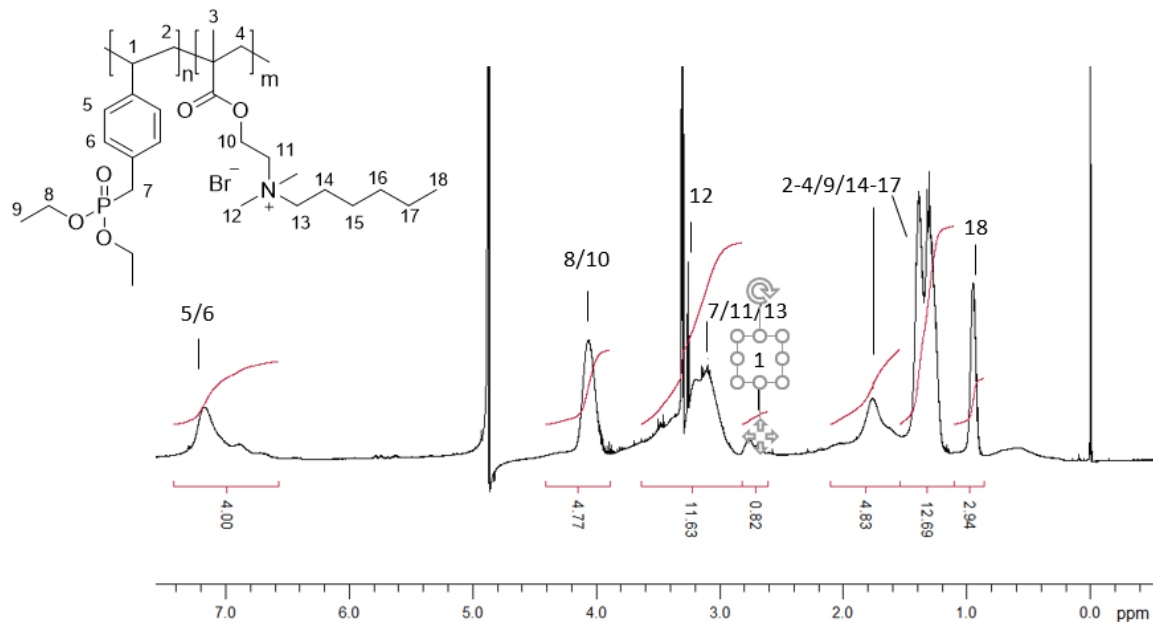


Abbildung 12-1: ^1H -NMR von P(HV) (52% Hexyl-DMAEMA im Copolymer) in CDCl_3 .

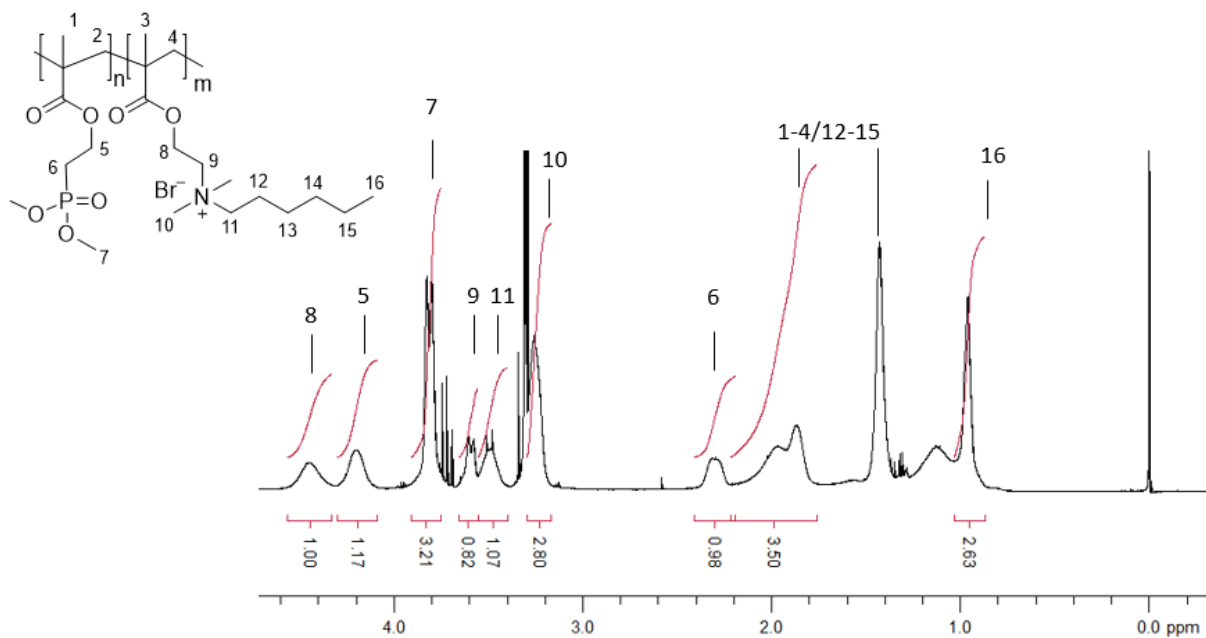


Abbildung 12-2: ^1H -NMR von P(HP) (46% Hexyl-DMAEMA im Copolymer) in MeOD.

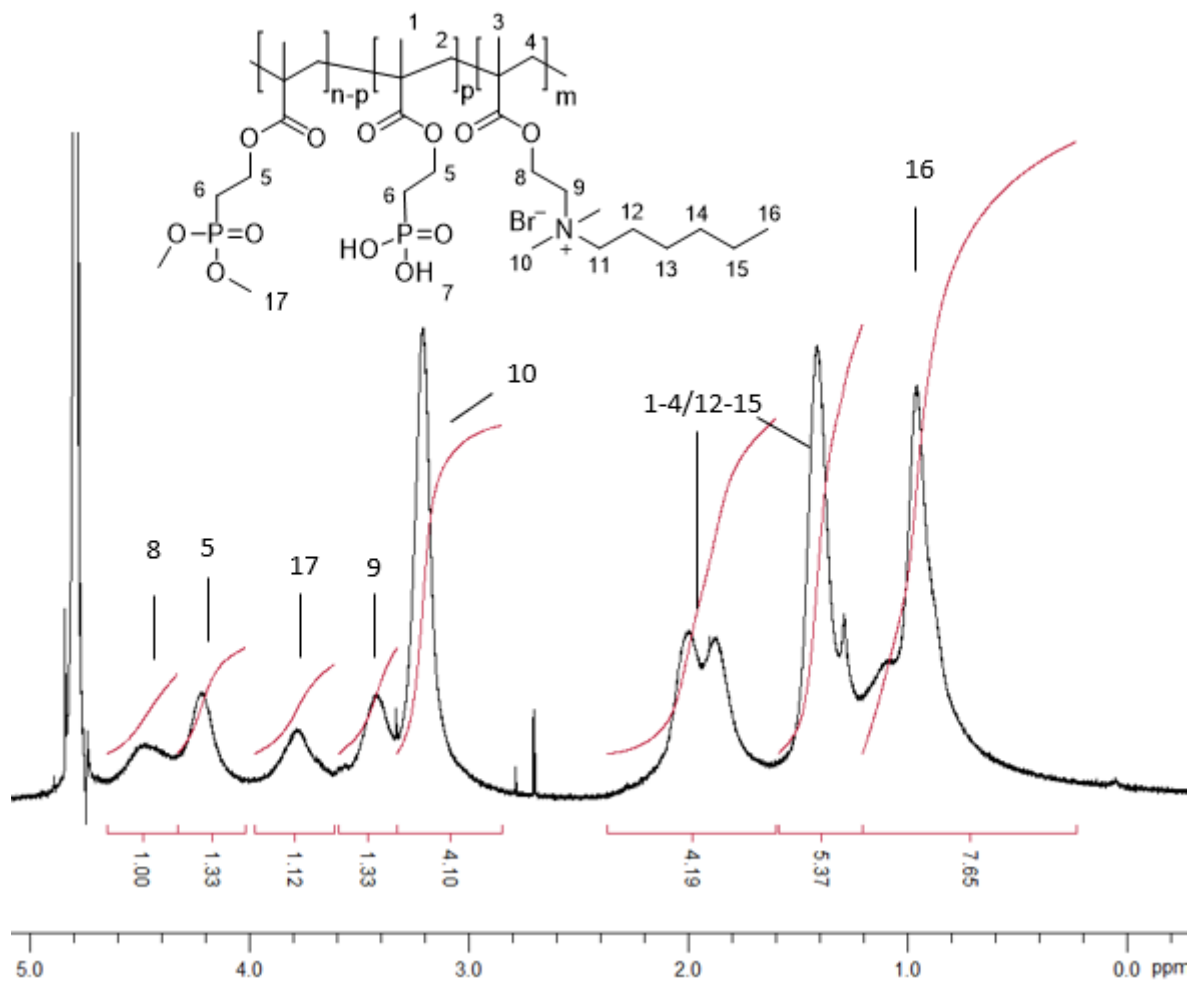


Abbildung 12-3: 1H -NMR von P(HPS) (46% Hexyl-DMAEMA im Copolymer) in D_2O .

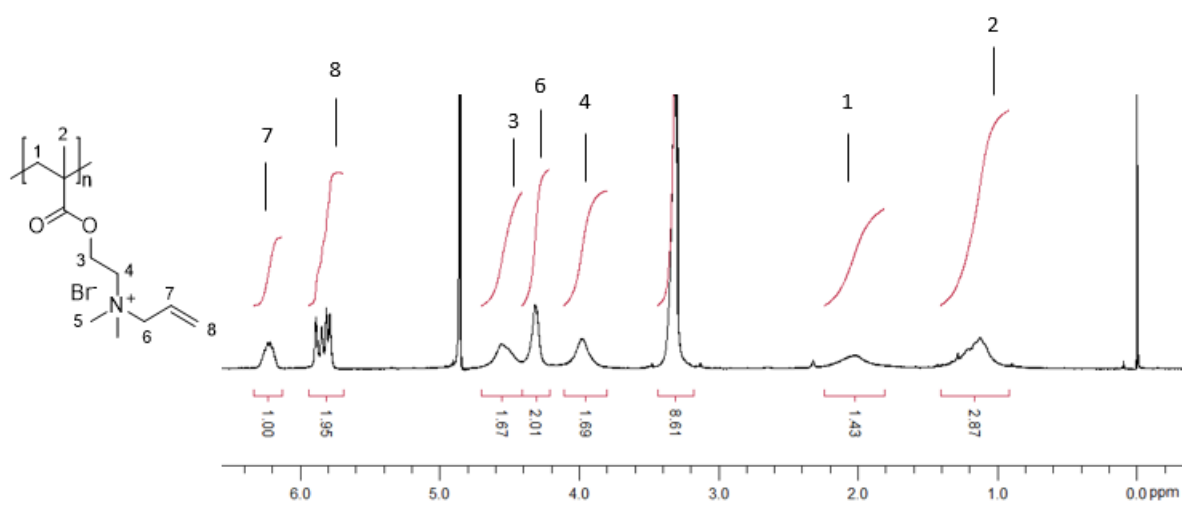


Abbildung 12-4: 1H -NMR von Poly(allyl-DMAEMA) in MeOD.

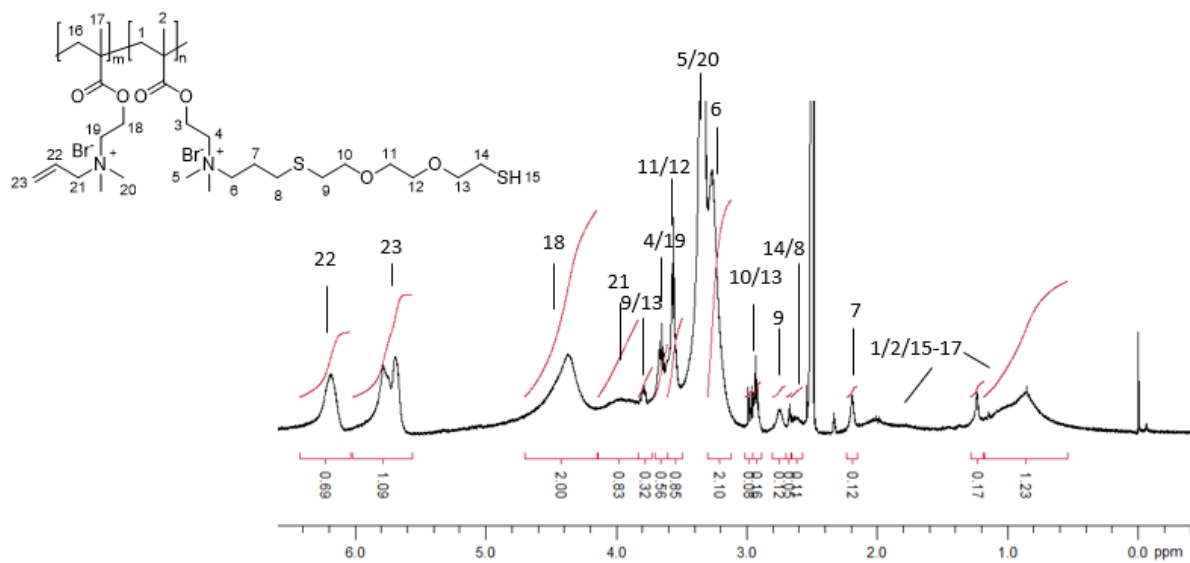


Abbildung 12-5: ^1H -NMR von P(DTUT) in DMSO.

12.2 UV-Vis-Spektren

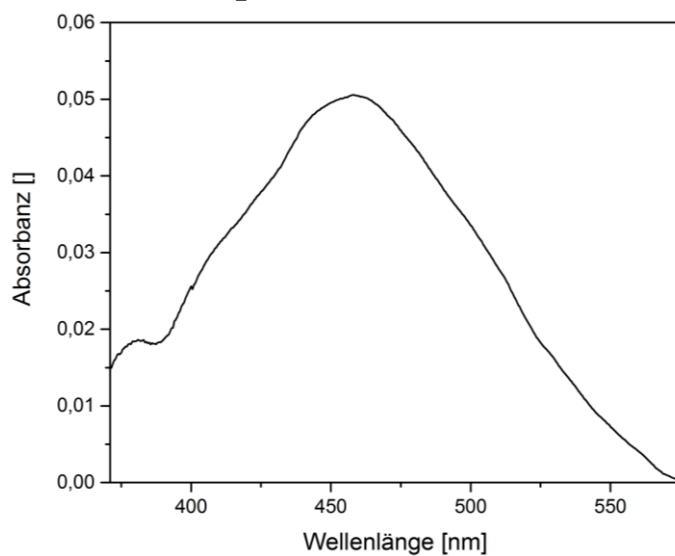


Abbildung 12-6: UV-Vis-Spektrum von P(HT_{ox}V) (5 mg/ml) in CHCl_3 .

12.3 Raman-Spektren

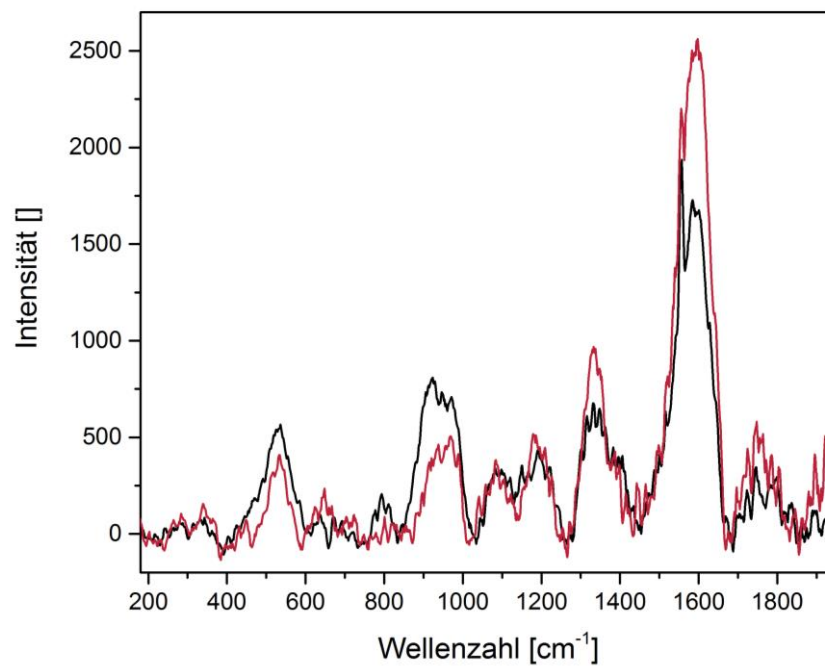


Abbildung 12-7: Raman-Spektren von Polydopaminbeschichtungen (18 nm) auf Kupfer vor (rot) und nach (schwarz) dem CV in 0,1 M PBS Puffer.

12.4 EDX-Messungen

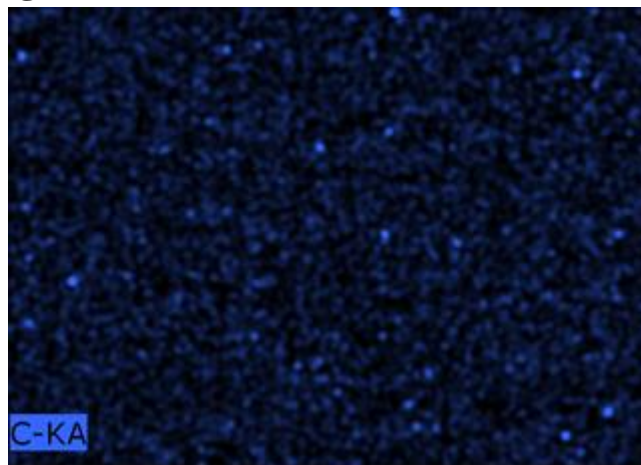


Abbildung 12-8: EDX-Aufnahme der Kohlenstoffverteilung einer pDopaFc beschichteten Kupferprobe

12.5 CAs von mit Polydopamin beschichtetem Kupfer

Tabelle 12-1: maximale Stromdichte in Abhängigkeit der Schichtdicke des Zyklus und die Coulombeffizienzen (CE) in Abhängigkeit des Zyklus. Lila: maximale Stromdichte im jeweiligen Zyklus; blau: vergleichbare Stromdichten im jeweiligen Zyklus, rot: deutlich niedrigere Stromdichten. Ansatz 1

Zyklus	maximale Stromdichte [mA/cm ²]				CE
	8,0 nm	12,5 nm	18,5 nm	24,6 nm	
1	0,565	0,512	0,506	0,555	42,5
2	0,162	0,424	0,557	0,552	54,7
3	0,255	0,711	1,07	0,862	59,3
4	0,255	0,89	1,06	1,084	65,2
Start-up-Zeit	1,64	1,7	1,78	1,75	

Tabelle 12-2: maximale Stromdichte in Abhängigkeit der Schichtdicke des Zyklus und die Coulombeffizienzen (CE) in Abhängigkeit des Zyklus. Lila: maximale Stromdichte im jeweiligen Zyklus; blau: vergleichbare Stromdichten im jeweiligen Zyklus, rot: deutlich niedrigere Stromdichten. Ansatz 2

Zyklus	maximale Stromdichte [mA/cm ²]				CE
	8,0	12,5	18,5	30	
1	1,165	0,815	1,15	1,037	73,3
2	1,021	0,843	1,111	0,968	75
3	1,118	1,01	1,215	1,15	70,4
4	0,869	0,782	1,027	1,012	70,3
Start-up-Zeit	1,97	2,19	1,93	2,01	

Tabelle 12-3: maximale Stromdichte in Abhängigkeit der Schichtdicke des Zyklus und die Coulombeffizienzen (CE) in Abhängigkeit des Zyklus. Lila: maximale Stromdichte im jeweiligen Zyklus; blau: vergleichbare Stromdichten im jeweiligen Zyklus, rot: deutlich niedrigere Stromdichten. Ansatz 3

Zyklus	maximale Stromdichte [mA/cm ²]				CE
	10,1 nm	11,5 nm	17,1 nm	22,3 nm	
1	1,39	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2	1,07	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
3	0,997	0,55	1,05	1,08	66,3
4	0,64	0,51	0,59	0,62	61,3
Start-up-Zeit	3,3	n.a.	n.a.	n.a.	

n.a.: nicht angegeben aufgrund von Softwarefehler

Tabelle 12-4: maximale Stromdichte in Abhängigkeit der Schichtdicke des Zyklus und die Coulombeffizienzen (CE) in Abhängigkeit des Zyklus. Lila: maximale Stromdichte im jeweiligen Zyklus; blau: vergleichbare Stromdichten im jeweiligen Zyklus, rot: deutlich niedrigere Stromdichten. Ansatz 4

Zyklus	maximale Stromdichte [mA/cm ²]				CA
	5,9	12,5	17,1	23,4	
1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2	0,628	0,508	0,7	0,725	51,3
3	1,12	0,672	1,135	1,212	75,5
4	0,382	0,249	0,832	0,871	69,5
Start-up-Zeit	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	

n.a.: nicht angegeben aufgrund von Softwarefehler

12.6 XPS-Messungen

12.6.1 Kupfersubstrat

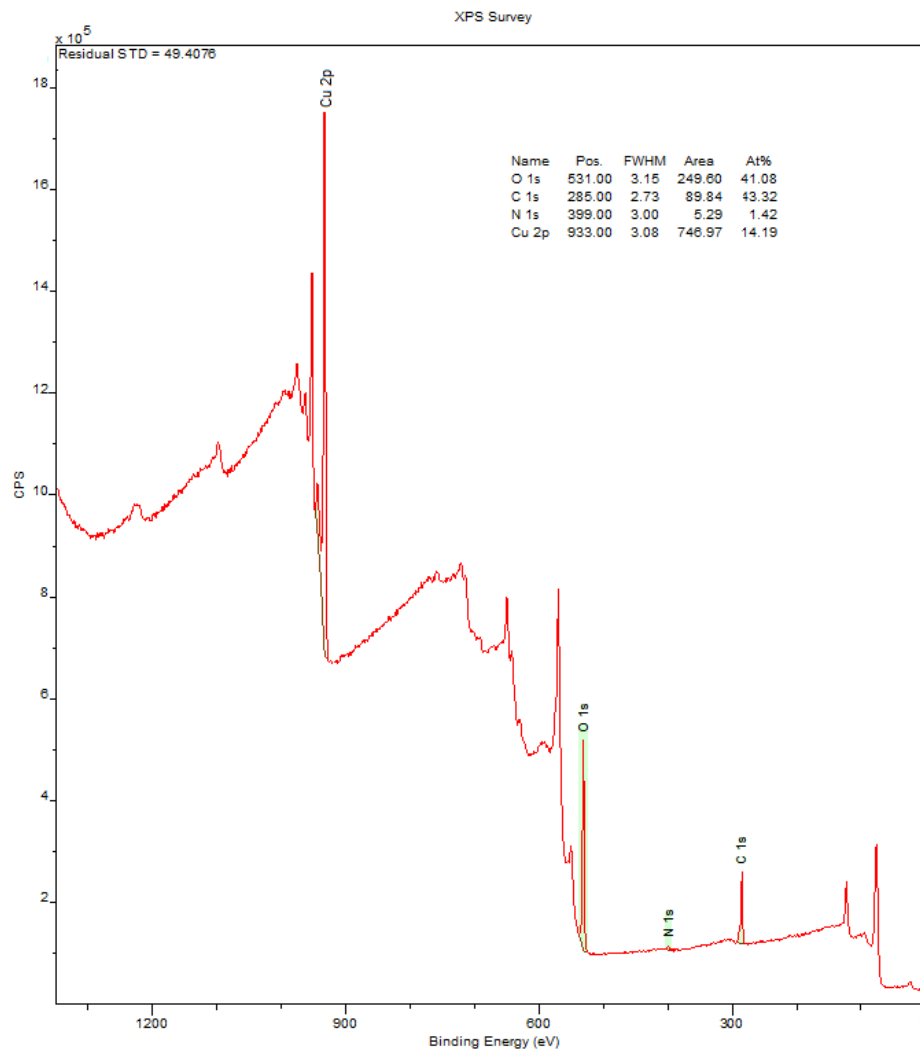


Abbildung 12-9: XPS-Übersichtsscan des Kupfersubstrats ohne Vorbehandlung.

12.6.2 P(MV) auf Kupfer

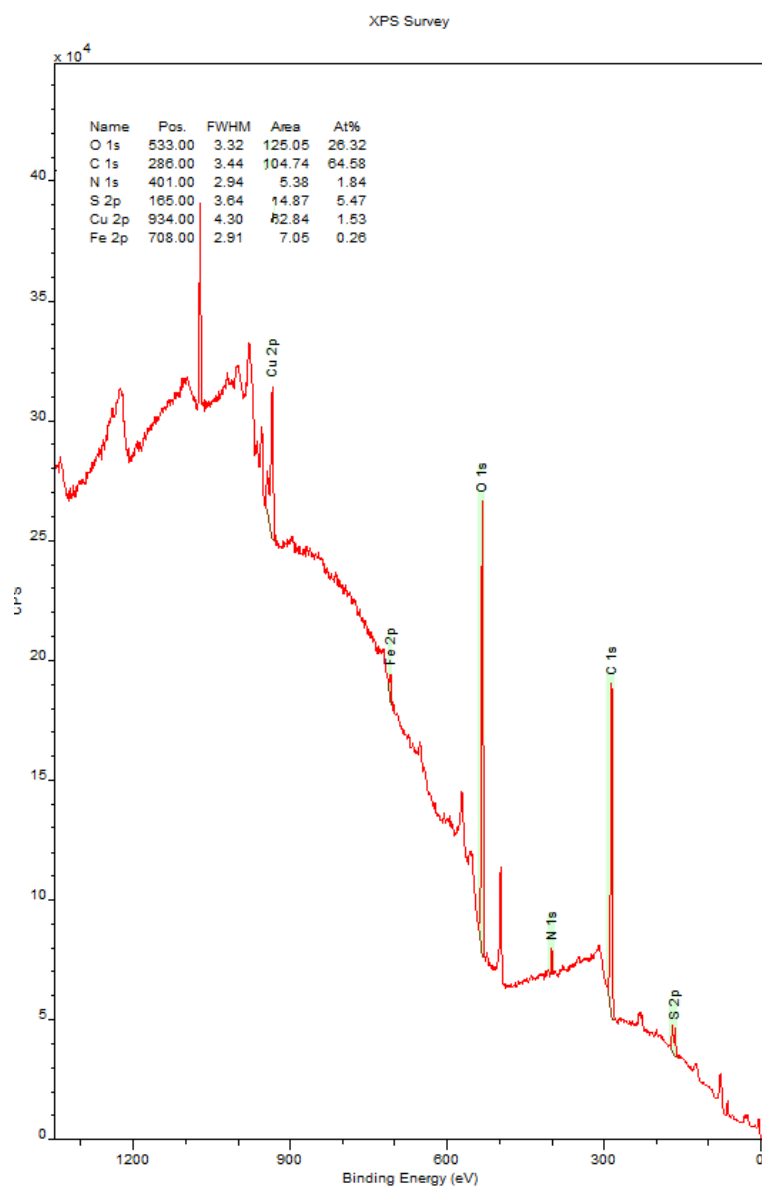


Abbildung 12-10: XPS-Übersichtsscan von mit P(MV) unter Stickstoff beschichtetem Kupfer.

12.6.3 Polydopamin auf Kupfer

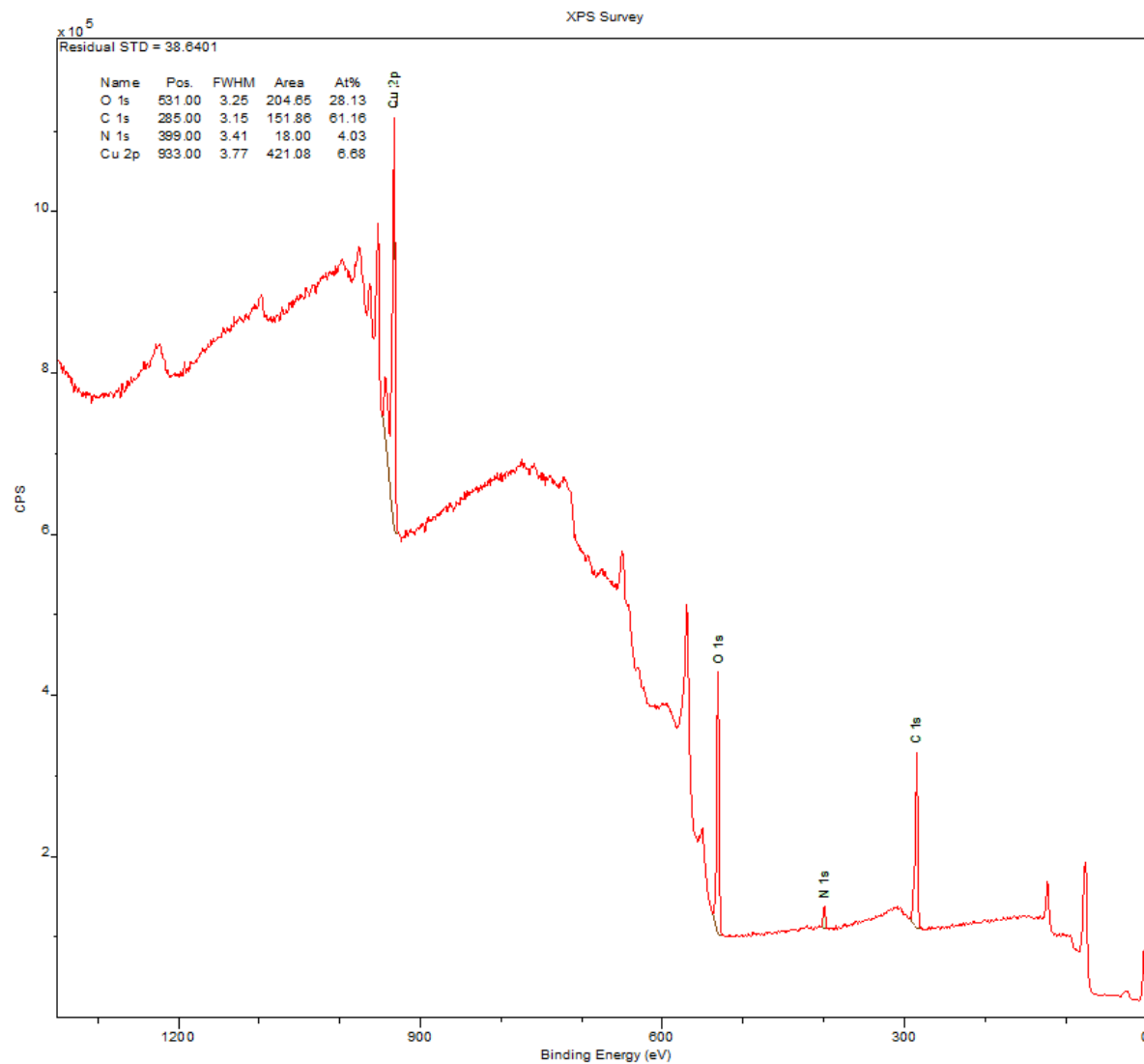


Abbildung 12-11: XPS-Übersichtsscan von mit Polydopamin beschichtetem Kupfer (13,4 nm) aus TRIS-Puffer.

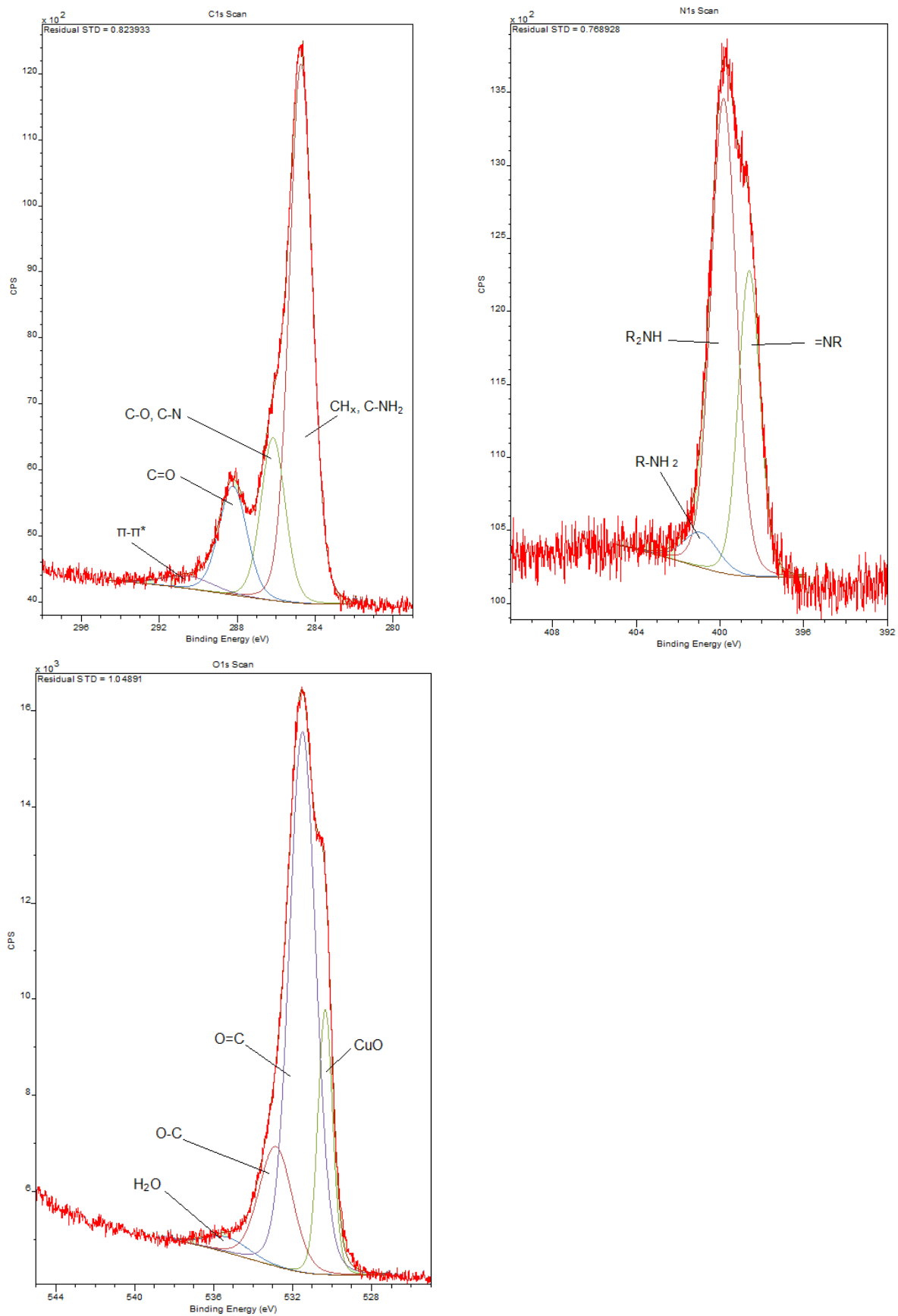


Abbildung 12-12: XPS-Detailscan der C1s- (oben links), der N1s- (oben rechts) und der O1s-Region (unten links) von mit PDA beschichtetem Kupfer (13,4 nm) aus TRIS-Puffer.

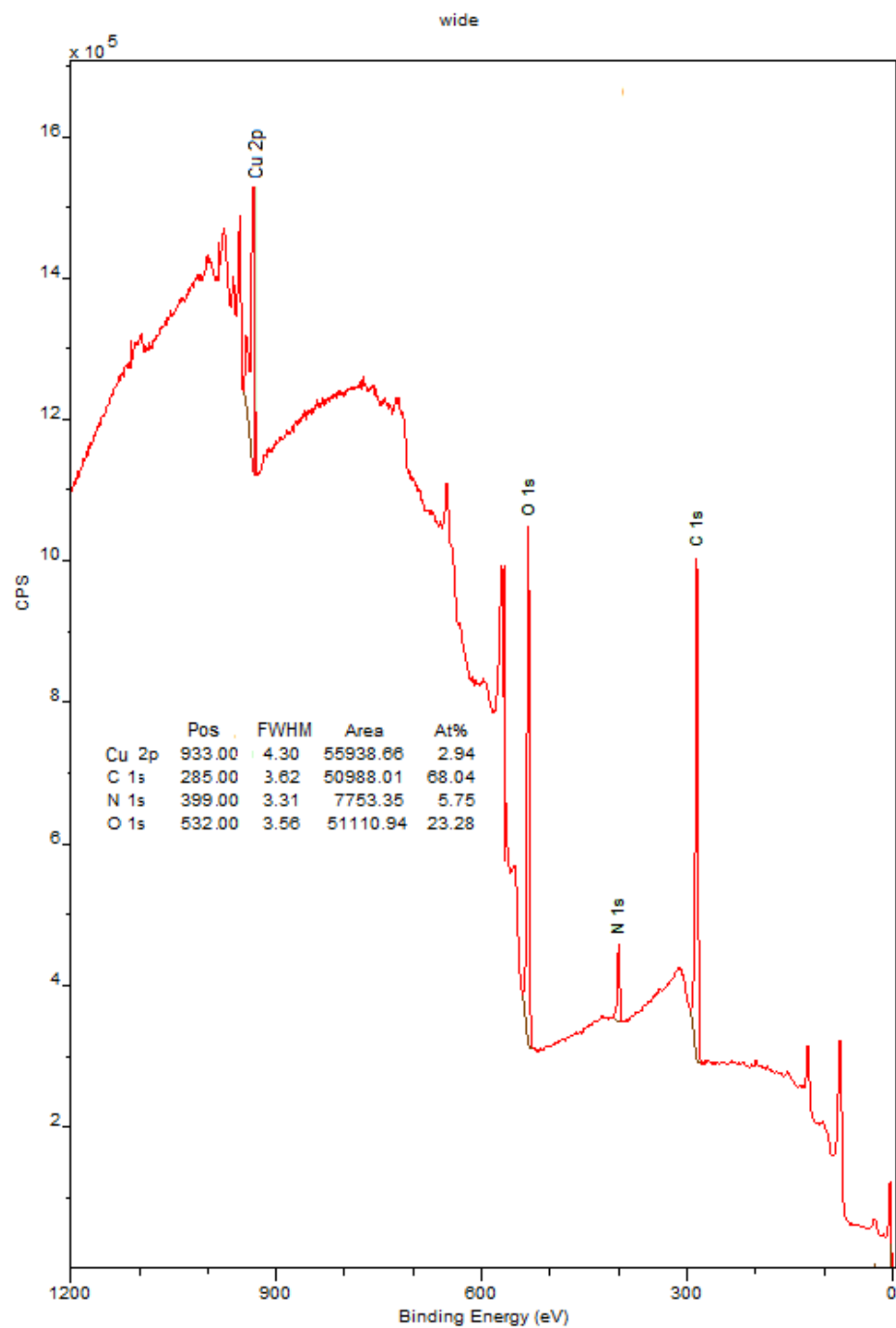


Abbildung 12-13: XPS-Übersichtsscan von mit Polydopamin beschichtetem Kupfer (19,8 nm) aus 80% TRIS-Puffer und 20% Ethanol.

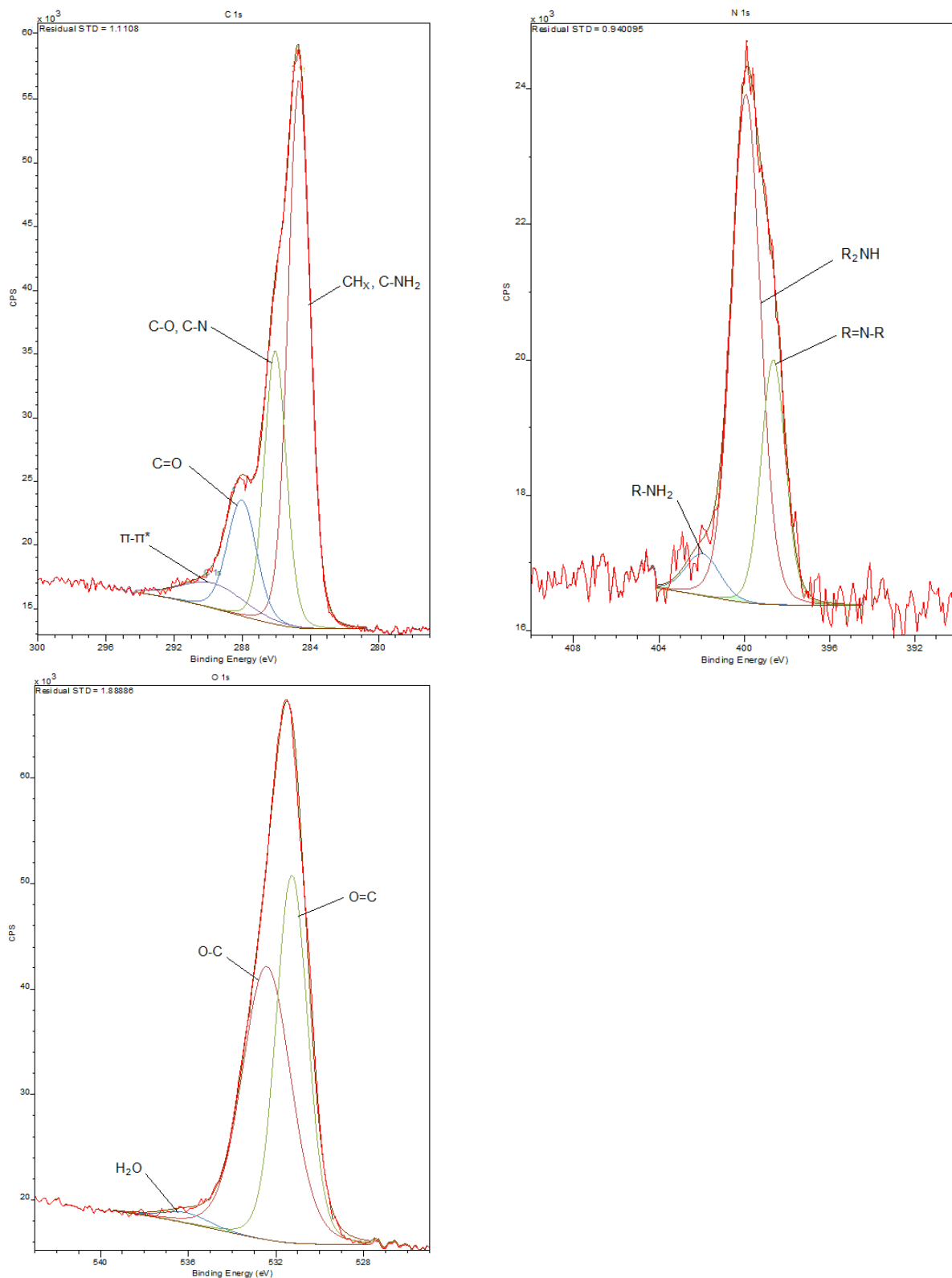


Abbildung 12-14: XPS-Detailscan der C1s- (oben links), der N1s- (oben rechts) und der O1s-Region (unten links) von mit PDA beschichtetem Kupfer (19,8 nm) aus 80% TRIS-Puffer und 20% Ethanol.

12.6.4 pDopaFc auf Kupfer

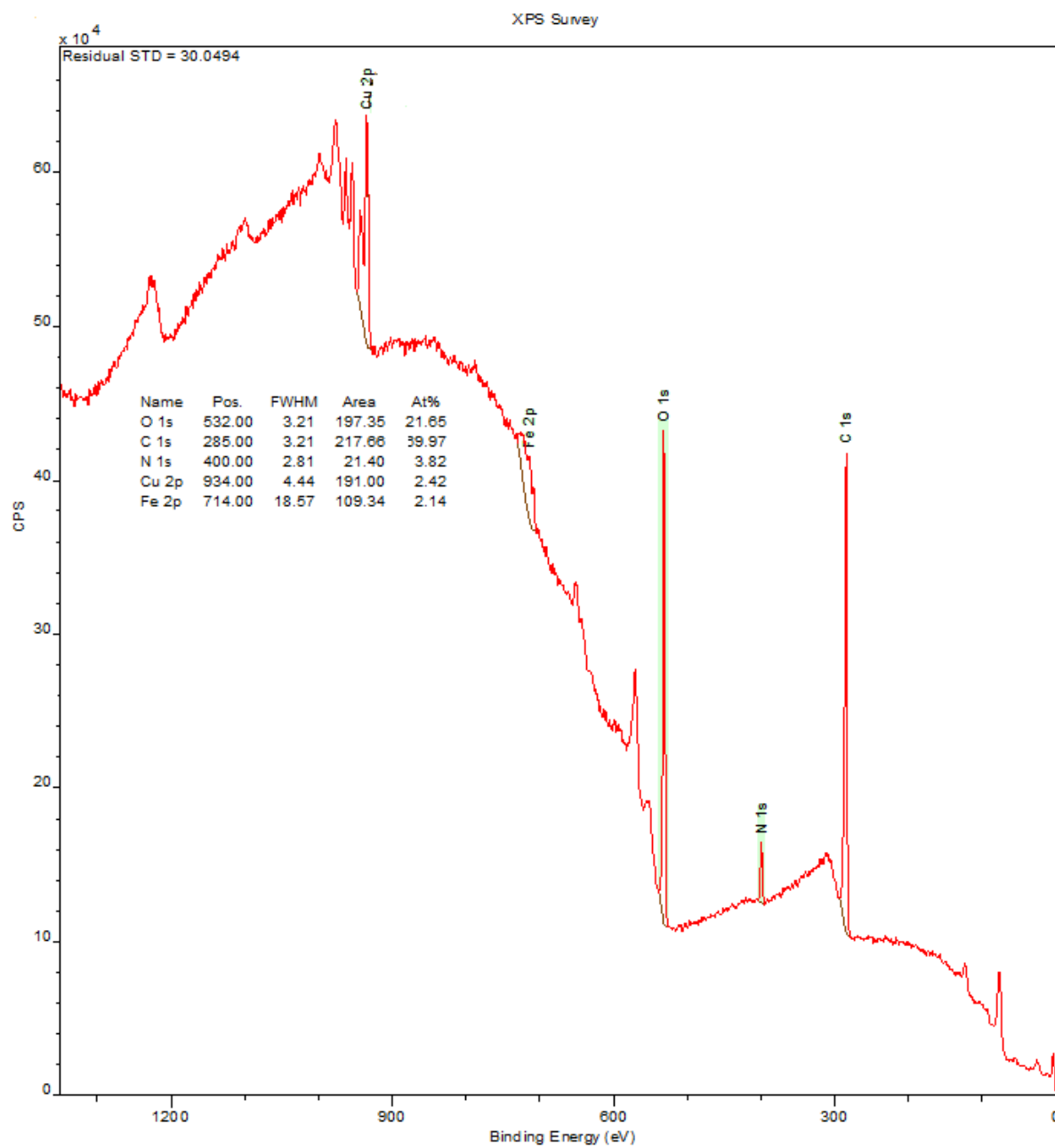


Abbildung 12-15: XPS-Übersichtsscan von mit pDopaFc beschichtetem Kupfer (13,5 nm).

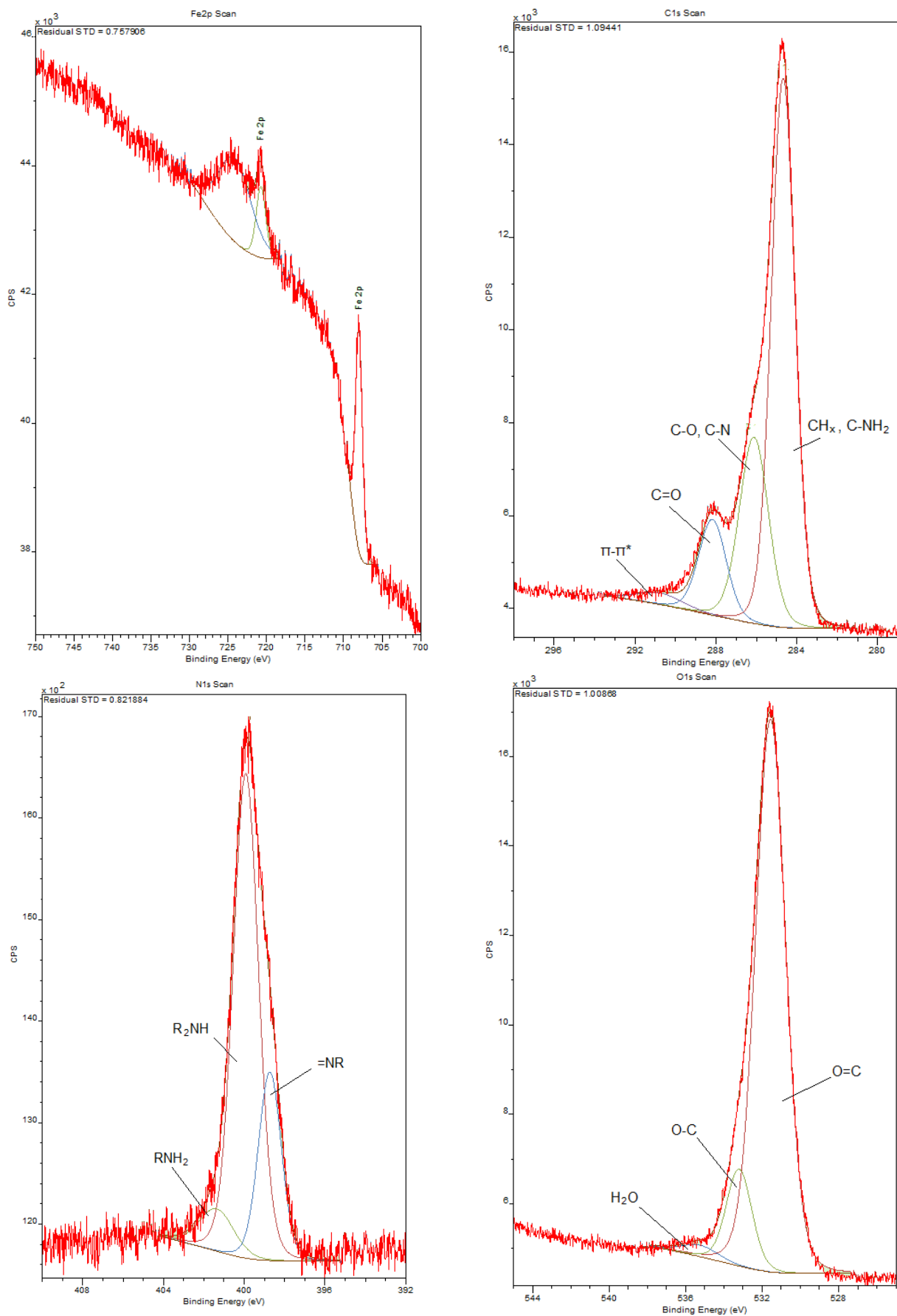


Abbildung 12-16: XPS-Detailscan der Fe2p- (oben links), der C1s- (oben rechts), der N1s- (unten links) und der O1s-Region (unten rechts) von mit pDopaFc beschichtetem Kupfer (13,5 nm).